

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

103. BAND

MIT 50 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1935

Z. anal.
Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

	Seite
Babko, A. K., Der Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf Oxydations- und Reduktions-Reaktionen	98
Babko, A. K., Die Löslichkeit von Niederschlägen in Säuren (mit 2 Abbildungen)	190
Cauer, H., Entnahmeapparatur für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen (mit 6 Abbildungen)	166
Cauer, H., Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes roher und vergifteter Luft	321
Cauer, H., Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes roher und vergifteter Luft	385
Daller, W., Über die Abhängigkeit des Nachweises von Kohlenoxyd mit Palladiumsalzlösungen von verschiedenen Zusätzen	83
Eichler, H., Die gruppenweise Feststellung organischer Lösungsmittel und organischer Verbindungen mit Magdalarot	425
Fedorow, B. P. und Spryskow, A. A., Methode der quantitativen Untersuchung des technischen α -Nitronaphthalins (mit 5 Abbildungen)	28
Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete, Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Dithizon	241
Freytag, H., Über die Anwendung der „künstlichen Höhensonne-Original-Hanau“ in der qualitativen Analyse. I. Photo-Analyse in der Pyridin- und Indolreihe	334
Gerlach, Walther, Bemerkungen zu den spektralanalytischen Untersuchungen von W. Kraemer	356
Hecht, Fr. und Reissner, R., Über eine Bestimmung des Wismuts mit Naphthochinolin	88
Hecht, Fr. und Reissner, R., Über eine Möglichkeit, Wismut als basisches Carbonat zu bestimmen	186
Hecht, Fr. und Reissner, R., Über die Bestimmung des Wismuts mit 8-Oxychinolin	261
Karaoglanov, Z. und Michov, M., Über die quantitative Trennung des Bleis von anderen Kationen nach dem Chromatverfahren	113
Korenman, I. M., Qualitative Reaktion auf Bromate	269
Lockemann, Gg., Kjeldahlkolben und andere Glasgeräte aus arsenfreiem Glas	81
Löbering, J., Über eine neue Mikro-Wasserstoffelektrode (mit 1 Abbildung)	180
Lutschinsky, G. P. und Lichatschewa, Antonina Iwanowna, Über die colorimetrische Bestimmung von Titan in Gegenwart von Bromverbindungen	196
Milbauer, Jar., Über einen Sedimentometer neuer Konstruktion (mit 2 Abbildungen)	419

	Seite
Müller, Erich , Potentiometrische Titrationsen von Sulfit und Sulfoxylat usw. (Bemerkung zu der Mitteilung von J. Löbering)	340
Mutschin, A. , Potentiometrische Titrationsen von Sulfit und Sulfoxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfit	342
Quitmann, E. , Über die Bestimmung von Gasspuren in Luft mit dem Waschrohr nach H. Cauer	258
Reith, J. F. und de Beus, J. , Die Bestimmung von Bleispuren in Trinkwässern (mit 2 Abbildungen)	13
Schleicher, A. und Brecht-Bergen, N. , Beiträge zur mikrochemischen Spektralanalyse im Hochfrequenzfunken (Erklärung zu der gleichnamigen Arbeit)	198
Spacu, P. , Die potentiometrische Bestimmung der Oxalate mit Silbernitrat (mit 1 Abbildung)	272
Spacu, P. , Die potentiometrische Bestimmung der Metavanadate mit Silbernitrat	422
Strohecker, R., Vaubel, R. und Breitwieser, K. , Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure und ihre Anwendung auf Wasser und Mineralwasser (mit 3 Abbildungen)	1
Tananaeff, N. A. und Budkewitsch, A. A. , Zum Nachweis des Oxalations	353
Tananaeff, N. A. und Buitschkoff, M. K. , Zur Frage der schnellen gravimetrischen Bestimmung der Kieselsäure	349
Thiel, A. und Peter, O. , Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie. 12. Mitteilung: Die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens (mit 1 Abbildung)	161
Tomula, E. S. , Über die Bestimmung des Chlorats und Perchlorats bei Vorhandensein großer Nitratmengen	427
Wagenaar, M. , Über ein neues krystallinisches Blutfarbstoffderivat (mit 2 Abbildungen)	417
Wassiliëff, A. A. und Martianoff, Nina N. , Bestimmung der Löslichkeit des Komplexes K_2SiF_6 unter verschiedenen Bedingungen	103
Wassiliëff, A. A. und Martianoff, Nina N. , Bestimmung des Fluors in löslichen und unlöslichen Fluoriden durch seine Abscheidung in Form von K_2SiF_6 und nachträgliche Titration dieses Komplexes	107
Winkler, L. W. , Bestimmung des Reduktionsvermögens der verunreinigten Luft	183

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. L. Fresenius. R. Klockmann.

Colorimetrie (A. Thiel. J. Volmar und Mathis)	38
Destillation (H. T. Rall und H. M. Smith. A. A. Morton. A. E. Bradfield) [mit 1 Abbildung]	39
Kryoskopie (A. Banchetti. T. W. Jezierski).	40
Sedimentationsanalyse (M. Schlesinger. M. Vendl und F. Szádeczky-Kardoss).	41

Literatur (Landolt-Börnstein. E. Berl. H. Jörgensen. F. Krczil. W. Langenbeck. A. Weissberger und E. Proskauer. Fr. Schuster. Lise Meitner und M. Delbrück. H. Sponer)	119
Allgemeine Methoden (Idda Noddack und W. Noddack. A. O. Allen. R. Büll und O. Zwecker. R. P. Courtney und H. F. Wakefield. M. Heckter)	122
Reagenzien (W. A. Hough und J. B. Ficklen. A. A. Guntz. G. W. Ferner und M. G. Mellon. L. Espil)	124
Potentiometrie (J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu. J. Pieper. G. W. Irving und N. R. Smith. L. A. Wooten und A. E. Ruehle. R. Cernatescu und R. Ralea. Sh. Saito. C. del Fresno und E. Mairlot. B. K. Chatterjea und J. B. Iha. A. Ringbom. E. Hayek. W. Feitknecht. A. Itano und Y. Tsuji. W. Pugh. H. Moser. E. Raub und W. Stein. F. Krüll. A. Itano und A. Matsuura. J. R. Neller. K. E. Rasmussen und K. Linderstrøm-Lang)	199
Apparate (G. Agde und K. E. Vetter. B. Heinemann. O. Werner. F. J. Dykstra und G. Calingaert. Ziener. E. Büttgenbach. A. A. Balandin. A. Krogh. C. J. B. Thor. Komm.-Ges. R. Müller. G. Mueller. H. Barsch. R. D. Cool und J. D. Graham. H. V. A. Briscoe und A. R. Lowe. L. Cohen. G. F. Smith und J. L. Gring. K. Gostkowski. Berg. H. B. Vickery und G. W. Pucher. J. W. Young. A. D. Holmes und Madeleine G. Pigott. E. L. Mays und F. L. Warren. E. A. Gauthier und B. Rossi. C. L. Tseng und M. Hu. S. Palkin und O. A. Nelson. A. A. Morton. K. S. Markley. J. Krutzsch und H. Kahle. P. A. Wells. O. E. May und C. E. Senseman) [mit 12 Abbildungen] . . .	275
Waagen (L. Ramberg. Sartoriuswerke A.-G., Göttingen. Marianne Ziegler-Wellmann)	283
Viscosimetrie (C. R. Bury. K. Endell und H. Fendius) . . .	284
PH-Bestimmungsmethoden (W. Hiltner. H. A. Freye. R. J. Fosbinder und J. W. Schoonover. M. Kilpatrick. E. F. Chase und L. C. Riesch. A. Janke und F. Sekera. G. F. Davidson. J. O. Burton. H. Matheson und S. F. Acree. G. Haugaard. F. L. Vodret. F. Hovorka und W. C. Dearing. T. Mikawa. E. Newbery. A. Itano. A. Itano und S. Arakawa. T. R. Ball. W. B. Schmidt und K. S. Bergstresser. E. Vellinger. A. E. Lorch. F. Lux. W. von Brehmer. M. Déribéré. A. F. Peters und A. Osol) .	285
Dichtebestimmung (H. Engelke. H. Moser. E. Hofer) [mit 1 Abbildung]	357
Thermometrie (W. Goedecke. R. Hase. W. T. David. H. J. Zetzmann)	359
Thermische Analyse (A. Boullé. F. E. Pounder und I. Masson) .	360
Calorimetrie (R. S. Jessup und C. B. Green)	360
Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten (R. Boxler)	360
Quantitative Bestimmung des Luftgehaltes in plastischem Ton oder porösen Körpern (G. W. Lapp)	362
Anwendung der Devardaschen Methode zur Nitratbestimmung (J. Davidson und A. Krasnitz)	362
Anwendbarkeit des Formaldehyds zur Entfernung von Ammoniaksalzen im qualitativen und quantitativen Analysengang (A. Hemmeler)	362

Einwirkung von Salzen mit langen Kettenmolekülen auf Indikatoren (G. S. Hartley)	362
Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen (Fr. L. Hahn)	363
Bestimmungen der Geschwindigkeit der Hydrolyse von Säureanhydriden (S. E. Vles)	363
Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Dibrombernsteinsäure, bzw. Acetylglukolsäureanionen und Hydroxyl-Ionen (A. von Kiss)	363
Molekulargewichtsbestimmung (G. Schuster)	363
Verwendungsmöglichkeit von Cellophan im Dienste der Feuchtigkeitsmessung (E. Schweitzer)	363
Ein vierteiliges Gerät zur Untersuchung des Redoxpotentials in biologischen Systemen (J. P. Baumberger)	364
Apparate (J. Voříšek. N. Kolobajew. J. Erdös. S. Škrámovský. G. Mingasson und H. Delarue. J. Guzmán. A. Davidsohn. R. H. Lambert. E. B. Colegrave. S. Y. Chen. F. Urban. F. M. Martín. J. F. H. Custers. J. C. Thomson. C. L. Tseng und M. Hu. H. Erlenmeyer und H. Gärtner. G. Champetier. A. Lalande. W. P. White)	431

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. D. Brzeziner. W. Dehio. W. Fresenius.
W. M. Hartmann. H. Hölemann. C. Mahr. F. Neumüller.

Bestimmung von Kalium in Gegenwart anderer Elemente (K. L. Maljaroff und W. B. Matzkiewitsch)	42
Colorimetrische Manganbestimmung in Gußeisen und Stahl (W. G. Funk. I. M. Korenman)	43
Potentiometrische Titration von Molybdän in Spezialstählen (B. A. Sosnowski)	44
Methode zur Bestimmung von Tellur in Kupferschlamm (M. J. Schubert)	45
Bestimmung kleiner Mengen Carbonat-Ion (N. K. Toptschijewa)	47
Nephelometrische Bestimmung von SO_4 in sauren Auszügen (L. W. Wladimirow, L. Lobanow und S. S. Borissowa)	48
Schwefelbestimmung in Sulfid-Erzen und -Schlacken (J. J. Lurje. N. S. Krupenjo)	49
Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung (Ernst Tschopp und Emilio Tschopp. C. H. Fiske und Y. Subbarow. H. Riehm. A. Némec. F. Feigl. H. Alten, H. Weiland und H. Loofmann. C. V. Bordeianu)	49
Literatur (C. J. van Nieuwenburg und Miss G. Dulfer)	125
Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen (E. Czerniak und O. von Keil-Eichenthurn. P. Bardenheuer und J. Schneider. B. M. Larsen und T. E. Brower. O. Meyer. O. Meyer und R. J. Castro. P. S. Lebedew. N. A. Ziegler. R. Castro und A. Portevin. M. Babsky. J. Cournot, A. Le Thomas und L. Halm)	126
Bestimmung der Halogene (I. M. Kolthoff und W. D. Larson. A. Ionesco-Matiu und S. Herscovici. F. K. Rewwa und W. W. Illarionow. J. Frezouls. R. L. Raigorodskaja und E. S. Binowa. A. C. Bose und K. N. Bagechi. G. Jónás. R. Flatt) [mit 1 Abbildung]	207

Nachweis und Bestimmung des Aluminiums (T. Gaspar y Arnal, A. Jílek und J. Vřešťál. Th. Heczko, P. Klinger, V. Gazzi, A. von Zeerleder)	210
Die Bestimmung von Gas in Aluminium nach dem Heißextraktionsverfahren (K. Steinhäuser)	214
Bestimmung der Alkalien (S. D. Sunawala und K. R. Krishnaswami, C. S. Piper, J. I. Tschernjajewa und R. W. Krassnowskaja, T. Noda, S. S. Makarow und W. W. Bukina)	214
Die Bestimmung der Perchlorate (C. Smeets)	215
Der Nachweis geringer Indium-, Gallium- und Thalliummengen (E. Pietsch und W. Roman)	215
Antimon, Zinn und Blei (A. Jílek und J. Vřešťál. A. A. Wassiljew und M. E. Schub, L. G. Bassett und L. F. Stumpf, R. L. Hallett, L. Cudroff)	216
Zink (A. Chiarottino, W. F. Pond, G. Spacu und C. Gh. Macarovici, Chemikerfachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, C. Boy)	217
Kupfer (E. Voyatzakis, A. Tettamanzi, Harbauer und Georgi, W. Brüggemann, H. Röhrig)	219
Über die Abtrennung und Bestimmung von Arsen, Gold, Platin, Palladium, Selen, Tellur und Jod auf Grund der reduzierenden Wirkung von Mercurchlorid (G. G. Pierson)	292
Arsen (J. D. Gnessin, R. Steinbrück)	295
Eine quantitative Bestimmung von aktivem Chlor (und auch von Permanganat) mittels eines kombinierten Reagenses (A. W. Jakowlew)	296
Hypochlorite (W. L. Davies, A. Wachter)	297
Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfaten (W. P. Semljanitzin)	297
Kationen-Trennungsgang (L. Lehrman, H. Weisberg und E. A. Kabat)	364
Systematischer Gang zum Nachweis der Anionen (A. Birulja)	365
Kupfer (G. Tartarini, F. Blau, P. Gabriel, R. Höltje und J. Beckert)	366
Wismut (C. Fr. Miller, E. Tommila)	367
Unterscheidung von Zink und Cadmium (Suzanne Veil)	368
Ausfällung von Barium mit dem Schwefelwasserstoffniederschlag (W. T. Hall und R. B. Woodward)	368
Nachweis von schwelliger Säure (H. Freytag, H. Freytag und Adolf Müller, F. Feigl und P. Krumholz)	368
Nachweis von Jodat neben Chlorat und Bromat (A. Vassiliou)	369
Perjodat (H. H. Willard und J. J. Thompson)	369
Bestimmungsmethode des Tellurs (A. Jílek und J. Kota)	369
Trennung des Nickels vom Kobalt mit Hilfe von Alkaliphosphaten (A. Colani)	370
Elektroanalyse des Kobalts (J. Guzmán und A. Ranceño)	370
Edelmetalle (P. Spacu, M. Mladenović und V. Stajić, B. G. Karpow und A. N. Fedorowa, A. A. Grünberg und B. W. Ptitzyn, G. E. Lenk, W. Savelsberg und August Fischer, Ilja Westermann, C. Schiffner)	370
Elektroanalyse (J. Šebor, R. Weiner, P. Jolibois, J. Guzmán und J. Sanz d'Anglada, J. Guzmán und A. Sarabia, J. Guzmán und G. Garcia, J. Guzmán)	436

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius.

Literatur (J. Lindner)	374
----------------------------------	-----

1. Elementaranalyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Nachweis der Elemente in organischer Verbindung (H. Middleton) .	374
--	-----

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin. R. Strohecker.

Alkohole (W. Ender. A. v. Bayer und V. Villiger. J. Callaway jun. und S. Reznik. Th. M. Meijer. A. A. Morton und J. G. Mark. H. Hartley und H. R. Raikes. R. Gros. Meunier. H. S. Davis. H. Bergström. Mueller. R. W. Hoff und J. M. Macoun)	59
Colorimetrische Bestimmung von Glucosamin und Chondrosamin (L. A. Elson und W. Th. J. Morgan. F. Zuckerkandl und Luise Messiner-Klebermass)	376
Bestimmung von kleinen Mengen Chlor im Benzaldehyd des Handels (C. G. Daubney. M. Salamon. Richardson) . . .	377
Konstante und Bestimmung von Äthylvanillin (H. C. Lockwood)	445
Eine neue Methode zur Identifizierung von Metanilsäure und Sulfanilsäure (R. D. Forster)	446

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

H. Brückner. W. Dehio. L. Fresenius. R. Strohecker.

Untersuchung der Milch (K. Eble und H. Pfeiffer. K. Jeschki. A. Houdinière. W. Stoldt. P. Weinstein. J. Gangl und K. Jeschki. W. Reidemeister. G. D. Elsdon und J. R. Stubbs. G. D. Elsdon. A. Pawletta und Dagmar von Wentzky und Petersheyde. W. Leithe. W. G. Lichtschew. Arnaldo Foschini und Bruno Rossi. E. Letzig. G. A. Richardson und N. P. Tarassuk. Giulio Buogo. Lagrangé-Francès. O. Mezger und J. Umbrecht. F. Kopsatscheck. A. Foschini)	64
Literatur (H. P. Kaufmann)	132
Untersuchung von Wasser und Abwasser (H. F. Kuisel. G. Ammer und H. Schmitz. Jul. Grant. G. Ammer. H. Reichelt. K. Viehl. A. Splittgerber. M. C. Schwartz. B. A. Skopinzew und J. S. Owtschinnikowa. H. Stamm. H. Ivekovic. H. Bruns. R. D. Scott. L. Leroux. Thomas G. Thompson und Thomas L. Wilson. B. Willberg. F. Meinek und M. Horn. A. Engelhardt. E. Kres. E. Voelcker)	133
Untersuchung von Kakao, Schokolade und Marzipan (W. Leithe. A. Foschini. J. Großfeld und E. Lindemann. A. Justianos und J. Pierry. J. Großfeld)	141
Untersuchung von Fischkonserven und Frischhaltungsmitteln (H. E. Cox. B. Roßmann. K. Rein)	144

Nachweis und Bestimmung der Gelatine (E. Herzfeld. Th. v. Fellenberg. H. Mohler und E. Helberg)	146
Untersuchung von Fetten und Ölen (H. Mieller. J. Großfeld. P. Deltour) [mit 1 Abbildung]	147
Untersuchung von Honig und Kunsthonig (S. A. Schou und J. Abildgaard. E. Zander. H. Jesser)	148
Untersuchung über Vitamin A (H. R. Guilbert)	149
Untersuchung von Obsterzeugnissen und Konservenhilfsstoffen (H. Serger und G. Lückow. G. L. Baker)	150
Untersuchung von Mehl und Mehlerzeugnissen (H. Engelke. P. Barbade. E. Berliner. W. Kranz. Earl B. Working. M. Javillier und D. Djelatidès. Natalie P. Kosmin und Antonia I. Popzowa. P. Lütkeke. Borasio und De Rege. V. Hafner. J. Panopoulos und J. Megalooikonomou. D. B. Scott. B. Otterström. D. E. Dall'Eco. J. Kulman. V. I. Salminen. J. Žaková und J. Žák. M. C. Markley. W. H. Cook. J. W. Hopkins und W. F. Geddes. L. Pap. A. G. Kuhlmann und O. N. Golossowa. E. M. Heß und J. Märzinger. G. Molin. P. Nottin und E. Dartois. Ch. H. La Wall und J. W. E. Harrison) [mit 1 Abbildung]	222
Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen (S. Repetto. Julius Müller. G. A. Cox. A. Bycichin. H. C. Troy und P. F. Sharp. Vasily Kniaseff. W. J. Caulfield und W. H. Riddell. Hill. J. Delorme. S. Rauschnig. A. Schaeffer. M. Miethke und H. Finzenhagen. L. Jendrassik und J. Szél. J. Großfeld und W. Hoth. J. Keiling)	229
Die Bestimmung des Eigehalten in Teigwaren und Eierlikör (J. Großfeld und G. Walter. W. Diemair. F. Mayr und K. Täufel. P. Balavoine. H. Kluge. G. Buogo. E. Müller. J. Großfeld)	232
Branntweine und Spirituosen (G. Vegezzi und P. Haller. H. Mohler und H. Benz. H. Mohler und Helene Volkart. R. W. Hoff. G. L. Stahly. O. L. Osburn und C. H. Werkman. E. M. Alessandrini. A. Le Moal und J. Tavernier. C. Luckow. H. Mohler. H. Mohler und F. Almasy) [mit 4 Abbildungen]	298
Stickstoffbestimmung in Genußmitteln (F. Alten. H. Weiland und E. Hille)	306
Untersuchung von Fetten (St. Kron. S. Neogi. J. Peltzer. J. Großfeld und J. Peter. J. Gangl und W. Rumpel. K. Täufel. H. Thaler und M. de Mingo. M. Th. François. L. Kofler und E. Schaper. L. Kofler. A. Heiduschka und H. Sommer. A. Castiglioni. J. O. Halverson und F. H. Smith. Br. Paschke. Augusta Unmack. A. Mazzaron. Socratis Kalogereas und Stavros Kotsonis. Th. von Fellenberg. E. J. Better und J. Szimkin) [mit 1 Abbildung]	378
Untersuchung von Wasser und Schlamm (J. I. Smith. O. Gomez Ibáñez. R. D. Scott. R. Charonnat und Simone Roche. E. A. Meanes und E. L. Newman) [mit 1 Abbildung]	446
Eine Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Jod in pflanzlichem Material (J. S. Mc Hargue. D. W. Young und R. K. Calfee)	448
Einfluß der Citronensäure auf die titrierbare Säure und Wasserstoff-Ionen-Konzentration von gefrorenen Süßspeisen (A. C. Dahlberg und J. C. Hening)	448

Bestimmung der reduzierenden Zucker in Stärkesirup (B. Segal)	448
Prüfung der Gebrauchsgegenstände auf Arsenfreiheit (Th. v. Fellenberg)	448
Schnellmethode zur Bestimmung des schädlichen Stickstoffs, der Amide und der Aminosäuren in der Rübe (Vl. Stanek und P. Pavlas)	449
Bestimmung des Allylsenföles im Senfmehl (R. Gros und G. Pichon)	449
Quantitative Bestimmung von Ammoniak, Trimethylamin und anderen Aminen in einigen Nahrungsmitteln (F. S. Okolow)	450
Untersuchung von Essig (J. Ruffy. E. J. Kraus)	450
Stärkebestimmung (J. J. Chinoy, F. W. Edwards und H. R. Nanji. F. v. Falkenhausen)	450
Polarimetrische Bestimmung von Saccharose, Invertzucker, Stärkesirup in reinen Zuckersirupen (J. Bulíř)	451
Bestimmung der Esterzahl in alkoholischen Flüssigkeiten (J. Hossack)	452
Methode zur Unterscheidung von Fleischextrakt und Hefeextrakt (R. O. Blench)	452
Unterscheidung von Methyl- und Benzylsalicylat (E. Alexis)	452
Bestimmung des Extraktgehaltes der Gerste (E. F. Rothenbach und F. Schultze)	452
Untersuchung von Bier und Malz (J. L. Baker und H. F. E. Hulton. R. H. Hopkins, H. L. Hind und F. E. Day. F. Eckhardt)	454

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. R. Strohecker.

Mineralöl (R. H. Griffith und H. Hollings. St. Reiner. S. W. Ferris und J. M. Mc Ilvain. C. E. Anding jun., B. Zieber und W. M. Malisoff. H. C. Stäger. C. J. Rodman. E. Locher. C. G. Verver. N. Wassiljew und W. Schile)	70
Trennung von harzartigen und öligen Stoffen (K. Weisselberg. F. Schwarz und J. Marcusson)	73
Schmiermittel (F. M. Biffen. A. B. Jacobs. J. Tilman)	74
Straßenbaumaterial (W. Bierhalter. W. Eymann)	75
Bestimmung von Aluminium in Tonen und Schamotten (S. S. Schukowskaja und M. J. Wolinetz)	75
Bestimmung des Schwefels und der Asche in mageren Kohlen und Koksen (L. D. Raskin)	75
Apparat zur Probeentnahme für Qualitätsbestimmungen von Kohle und Anthrazit (A. W. Kollegajew und P. L. Rabino-witsch)	76
Lösungsmittel (H. H. Weber. F. Spausta. Kohn-Abrest)	150
Harze (A. W. C. Harrison. Z. Leppert und Z. Majewska. E. Donath. Th. F. Bradley. J. Scheiber. H. C. Cohen. E. Fonrobert. L. C. Beard, V. L. Shipp und W. E. Spels-house)	153
Lacke, Anstriche, Emailen (L. Clément, C. Rivière und A. Honnelaitre. J. Scheiber. H. Griffon. A. Kraus. Cincinnati-Dayton-Indianapolis Production Club. F. J. Peters)	158

Kautschuk (D. Spence und M. L. Caldwell. D. Armstrong und T. J. Drakeley. A. D. Cummings und H. E. Simmons. A. van Rossem und P. Dekker. E. Wolessensky. A. R. Kemp und G. S. Mueller. A. R. Kemp. R. Pummerer und H. Stärk)	233
Erdöl (B. M. Rybak und N. S. Makuschinskaja. G. I. Tschernow und B. N. Ssobolew)	237
Carbolineum (L. A. Deshusses und J. Deshusses)	237
Benzin (P. N. Kogerman. G. Egloff, J. C. Morrell, Ch. Wirth III und G. B. Murphy)	238
Nachweis der Wasserdurchlässigkeit von Anstrichen (H. Wagner)	239
Lackuntersuchung (W. Toeldte)	239
Bestimmung der Lösungseigenschaften flüchtiger Verdünnungsmittel für Firnisse (M. Frandsen)	239
Fette, Öle (R. N. Wenzel. H. N. Griffiths und T. P. Hilditch. L. L. Shapiro. L. Turbin. N. Morosow. E. Leclerc. L. Dolan. Zonew und Kochanewski. A. Mazzaron. D. Harris. F. Fritz. Bergell und C. Stiepel. A. Hecquet)	306
Beurteilung von Mineralöl-Bleicherden (W. Schaefer)	312
Email (W. Dawihl)	313
Eine spektroskopische Kontrolle verschiedener technischer Gegenstände (E. S. Dreblow und A. Harvey. H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren)	313
Bestimmungen der Viscosität und Plastizität von geschmolzenen Schlacken und Gesteinen (M. P. Wolarowitsch)	313
Kolloidal-physikalisch-chemische Methoden zur Abtrennung der von den Carbiden aus Stählen ausgeschiedenen Schlackeneinschlüsse (S. Gutmann, P. Rehbindler, M. Schulwas, M. Lipetz und M. Rimskaja)	314
Erkennung von Eisen, Blei und Teer in Staubpräparaten (A. Heller)	314
Schnelle maßanalytische Bestimmung der löslichen Kieselsäure in Gläsern (S. S. Korol und W. M. Kaluschkaja)	315
Eingehende Untersuchungen über das Reaktionsgleichgewicht beim Kationenaustausch von Permutiten (R. W. Beling)	315
Eine acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in technischer Phosphorsäure, wäßrigen Auszügen von Superphosphaten und phosphorsauren Kalken, sowie in den Filtraten aus den Fällungen (L. N. Lobanow)	316
Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten aus flottierten Apatiten (G. S. Blacher und M. L. Tschepeliewetzki)	317
Stickstoff (R. Cuthill und J. Jackson. R. M. Wick. F. Alten und H. Weiland)	317
Bestimmung der reinen Produkte in kleinen Mengen von Rohbenzol und seinen Fraktionen (L. D. Glusman)	319
Gelatinegehalt des Papiers als Ursache des Einflusses von Ultraviolettlicht auf Papier (H. A. Bromley)	454
Klebstoffe (E. Goebel. M. B. Jacobs und L. Jaffe. W. Patrick)	454
Die Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Reinigungsmasse bei der trockenen Gasreinigung (E. J. Murphy)	456
Untersuchung einer ägyptischen Plastik (A. P. Laurie)	458

	Seite
Brennstoffe (A. Noll, L. B. Chapman, E. Czako und E. Schaack) [mit 2 Abbildungen]	458
Die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen (H. Wewers)	461

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Phenole (Ch. C. Fulton, E. M. Smelt, A. M. Kleschnja) . .	76
Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler)	78
Wertbestimmung von Insulin (A. Stasiak und B. Zboray) . .	78
Nitroglycerinbestimmung (C. H. Sykes, E. Schulek und B. Kerényi)	78
Über Farbreaktionen verschiedener pharmazeutischer Präparate (L. Ekkert, O. Carletti)	461

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner, L. Fresenius, R. Strohecker.

Literatur (L. Rosenthaler)	239
Toxikologischer Nachweis von Mutterkorn (H. Kluge)	239
Glas (N. A. Marris)	240

Preisauflage der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig	160
--	-----

Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure und ihre Anwendung auf Wasser und Mineralwasser.

Von

R. Strohecker, R. Vaubel und K. Breitwieser.

Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie in Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 21. Juni 1935.]

Für die quantitative Bestimmung der Kieselsäure standen bisher die gravimetrischen oder die colorimetrischen Verfahren zur Verfügung. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung störte die lange Dauer, während bei den colorimetrischen Methoden oft die abweichende Farbe der Vergleichslösung die genaue Messung unmöglich machte. Wir haben in nachstehenden Ausführungen versucht, die colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure als Silicomolybdänsäure auf das Stufenphotometer zu übertragen.

Die Konstruktion des Stufenphotometers wurde von C. Pulfrich¹⁾ im Jahre 1925 erstmals veröffentlicht. Einzelheiten darüber finden sich in der Beschreibung der Zeiss-Werke²⁾. Auch H. Keller³⁾ beschreibt die physikalischen Grundlagen, den Gebrauch und die Einrichtung des Instrumentes, das er im hiesigen Institut zur Untersuchung von Lebensmitteln verwendet hat. Eine der wichtigsten Neuerungen dieses Apparates ist, daß er die Messung einer Farblösung ohne jede Vergleichslösung allein gegen Wasser oder das angewendete Lösungsmittel gestattet.

Zur Messung einer Färbung wird aus einer Reihe am Stufenphotometer befindlicher verschiedener Spektralfilter möglichst das ausgewählt, das von dem durch die Farblösung hindurchgehenden Licht den größten Anteil absorbiert. Man stellt nun zur Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit die beiden Gesichtsfeldhälften mittels einer graduierten Meßtrommel auf Farbgleichheit ein. Der auf der Trommel abgelesene Wert gibt uns dann an, wie viel Prozent Licht, bezogen auf Wasser oder auf das entsprechende Lösungsmittel oder auch auf eine Vergleichslösung von der gefärbten Lösung hindurchgelassen werden.

¹⁾ Ztschrft. f. Instrumentenkunde 45, 35, 61, 109 (1925); vergl. diese Ztschrft. 91, 195 (1933). — ²⁾ C. Zeiss-Werke Jena: Katalog Mess. 430 d. u. e.

— ³⁾ Dissertation, Frankfurt a. M. 1933.

Dieser Ablesewert D des Stufenphotometers wird durch die Schichtdicke (Küvettenlänge) der Farblösung und durch die Konzentration des Farbstoffes bestimmt. Der Gehalt der Untersuchungslösung an färbender Substanz kann dann entweder aus auf empirischem Wege gefundenen Eichkurven oder, wenn das Lambert-Beersche Gesetz gilt, auf rechnerischem Weg über den Extinktionskoeffizienten gefunden werden. Das Lambert-Beersche Gesetz besagt nämlich, daß die Farbintensität im gleichen Verhältnis mit der Konzentration variiert. Der Extinktionskoeffizient, den wir in der Folge mit k bezeichnen und, so weit nicht anders angegeben, auf die Schichtdicke $s = 1 \text{ cm}$ beziehen, ist der negative dekadische Logarithmus der durchgelassenen Lichtintensität D , dividiert durch die Küvettenlänge in cm . Beträgt z. B. die Lichtdurchlässigkeit 20% bei Anwendung der 3 cm langen Küvette, also bei $s = 3 \text{ cm}$, so ist die Extinktion für diese Küvette $E =$ dem negativen dekadischen Logarithmus von 20, also gleich $2,000 - 1,301 = 0,699$. Bezogen auf die Schichtdicke $s = 1 \text{ cm}$ wäre also in diesem Falle der Extinktionskoeffizient $k = 0,699:3$. Der Extinktionskoeffizient ist, wenn das Lambert-Beersche Gesetz besteht, mithin der Farbintensität direkt proportional.

Für die Durchführung der Arbeiten war noch zu beachten, daß die zur Messung gelangenden Kieselsäuremengen stets nur Milligramme im Liter oder in 1000 g Substanz betragen, daß sich also die Abgabe von Kieselsäure aus Glasgefäßen sehr störend bemerkbar machen konnte. O. Liebknecht, L. Gerb und E. Bauer¹⁾ haben 1931 die Kieselsäureabgabe des Glases untersucht und gefunden, daß 200–300 ccm fassende Kolben aus Jenaer Geräteglas bei 15 Minuten langem Erhitzen mit 100 ccm destilliertem Wasser 0,40–0,45 mg SiO_2 und bei 5 Minuten langem Erhitzen nur 0,14–0,17 mg SiO_2 abgaben. Fischerglas und Jenaer Geräteglas waren in dieser Hinsicht allen anderen Glassorten überlegen. Wir machten uns diese Erkenntnisse zu eigen und haben bei unseren Versuchen nur Geräte aus Jenaer Glas benutzt. Glasstäbe wurden mit Gummikappen überzogen, zum Erhitzen, Veraschen oder Schmelzen wurden nur Platinschalen verwendet. Ferner wurde nur mit doppelt destilliertem Wasser gearbeitet.

1. Die Untersuchung des gelben Kieselsäuremolybdänkomplexes am Stufenphotometer.

Wie die Überschrift besagt, wurde die gelbe Färbung des in Silicatlösungen mit Molybdat entstehenden Komplexes zur stufenphotometrischen Messung herangezogen. Zunächst mußte die Farbkurve aufgestellt werden, um vor allem das günstigste Spektralfilter aufzufinden.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 44, 860 (1931); vergl. diese Ztschrift. 90, 58 (1932).

Für diese Wahl ist maßgebend, daß die Genauigkeit colorimetrischer Bestimmungen mit der Absorption des Lichtes durch die Untersuchungslösung steigt. Es mußte also nach Möglichkeit ein Filter verwendet werden, in dessen Absorptionsbereich die mit der Untersuchungslösung gefüllte Küvette möglichst wenig Licht durchließ, und das ist immer das Filter mit dem Absorptionsmaximum. Zur Aufstellung der Farbkurve wurden von einer SiO_2 -Lösung, die im Liter (einschließlich des Reagensvolumens) 50 mg SiO_2 enthielt, Messungen der Lichtdurchlässigkeit mit den verschiedenen Spektralfiltern vorgenommen. Die Reaktion selbst wurde durch Zugabe von 0,2 ccm Schwefelsäure von 50 Vol.-% und von 2 ccm 10%iger Ammonmolybdatlösung zu 50 ccm der silicathaltigen Ausgangslösung hervorgerufen. In der folgende Tabelle I sind die Werte aufgeführt. Hierin bedeuten: D die Durchlässigkeit in Prozent, E die Extinktion bei 3 cm Schichtdicke, k dasselbe für 1 cm Schichtdicke d. h. den Extinktionskoeffizienten.

Tabelle I.
Farblösung aus 50 mg SiO_2 im Liter. Küvettenlänge $s = 3$ cm.
Farbtabelle.

Nr.	Filter	Farbe	Filter- schwerpunkt $m\mu$	D in %	E	k
1	S 75	rot	750	95,5	0,0200	0,0067
2	S 72	rot	729	93,5	0,0295	0,0098
3	S 61	rot	619	91,3	0,0395	0,0132
4	S 57	gelb	572	92,3	0,0348	0,0116
5	S 53	grün	530	96,2	0,0170	0,0057
6	S 50	grün	494	87,3	0,0590	0,0197
7	S 47	blau	463	50,7	0,2950	0,0983
8	S 43	violett	434	5,0	1,3010	0,4337

Wie die Tabelle zeigt, erfolgt eine nennenswerte Absorption nur im blauen und vor allem aber im violetten Licht. Für die weiteren Messungen der Silicomolybdänsäure wurde demgemäß das Filter S 43 verwendet.

Was die Konstanz der Färbung anbelangt, so haben wir oft beobachtet, daß die größte Farbtiefe etwa nach 5—10 Minuten erreicht wurde und dann in den nächsten 2—3 Stunden erhalten blieb. Nach längerem Stehen allerdings ging die Farbe dann beständig zurück und so fanden wir z. B. einmal innerhalb von 17 Stunden ein Wachsen der Lichtdurchlässigkeit von 35,4% auf 57%. Das Verhalten der Lösung am Stufenphotometer bestätigt also in dieser Hinsicht die Angaben von L. A. Thayer¹⁾, der ebenfalls, wie auch von uns angestellte Versuche

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 276 (1930); vergl. diese Ztschrift. 83, 473 (1931).

ergaben, Unabhängigkeit vom p_H , wenigstens in den in Frage kommenden Grenzen, feststellen konnte und eine Wartezeit von 10 Minuten bis zur Messung als zweckmäßig empfahl. Die Einwirkung von Tageslicht verändert die Farbintensität nach unseren Versuchen nicht. Selbst bei Erwärmung in siedendem Wasserbad wurde nach dem Abkühlen keine Veränderung des Durchlässigkeitswertes festgestellt.

Es folgte nun als wichtigste Vorarbeit die Messung von Lösungen mit verschiedenem SiO_2 -Gehalt, um die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für die Gelbfärbung der Silicomolybdänsäure nachzuprüfen. Zur Herstellung einer Ausgangslösung wurden hierfür etwa 0,5 g Kieselsäureanhydrid-Merck mit 50 *ccm* 2 n-Natronlauge in einer Platinschale auf dem siedenden Wasserbad zur Lösung erwärmt. Von dem ungelösten Rest wurde durch ein gehärtetes Filter abfiltriert, und das völlig blanke Filtrat in einem Meßkolben mit doppelt destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. In einem Teil dieser Lösung wurde durch Doppelbestimmung auf gravimetrischem Wege der Gehalt an SiO_2 ermittelt. Der Rest der Lösung wurde zur Herstellung möglichst zahlreicher verschiedener Konzentrationen und zu deren Prüfung am Stufenphotometer verwendet. Hierzu versetzten wir wieder je 50 *ccm* der kiesel-säurehaltigen Lösung mit 0,2 *ccm* Schwefelsäure von 50 Vol.-% und mit 2 *ccm* 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Nach 10 Minuten wurde die entstandene Gelbfärbung im Stufenphotometer mit dem violetten Filter S 43 in 3 *cm*-Küvetten gegen doppelt destilliertes Wasser gemessen. Durch Austausch der Küvetten wurden je drei Werte mit der linken und mit der rechten Meßtrommel ermittelt. Als endgültiger Wert wurde das Mittel genommen, wodurch Fehler, die durch ungenaue Einstellung des Apparates bedingt sein konnten, ausgeglichen wurden. Schließlich wurden, um subjektive Einflüsse irgendwelcher Art auszuschließen, die Werte in drei verschiedenen Versuchsreihen in Zeitabständen von jeweils 3 bis 4 Wochen gemessen. In der Tabelle haben wir die Extinktion (siehe S. 2) des erhaltenen Durchlässigkeitswertes D (also für die Küvette $s=3$ *cm*, in wenigen Ausnahmen $s=2$ *cm*) mit E bezeichnet, den Extinktionskoeffizienten auf die Schichtdicke $s=1$ *cm* bezogen dagegen mit k . Aufgeführt sind die Resultate von Lösungen, die ohne Reagenzien auf das Liter bezogen 2,2—35,0 *mg* SiO_2 enthielten.

Die Werte für den Extinktionskoeffizienten k müßten, wenn die Farblösung dem Lambert-Beerschen Gesetz unterläge, eine der Gehaltsvermehrung entsprechende Zunahme erfahren, und also in ein graphisches System eingetragen, eine gerade Linie bilden. Denn das Lambert-Beersche Gesetz besagt ja, daß bei gleicher Schichtdicke die Farbintensität proportional zur Konzentration steigt und fällt. Tatsächlich bildete die rasch entworfene Kurve in ihrem unteren Gebiete, etwa bis zu 35 *mg* SiO_2 im Liter, ungefähr eine gerade Linie. Um aber

Tabelle II.

Messung von Lösungen mit bekanntem Silicatgehalt.

Gemessen in der 3 cm-Küvette, die mit *) versehenen D-Werte
in der 2 cm-Küvette, gegen doppelt dest. Wasser, Filter S 43.

Nr.	mg SiO ₂ im Liter	in 50 cm der Lösung	D in ‰	E	k	κ**) für 1 mg im Liter	Mittel- wert für κ
1	35,0	1,75	12,6	0,9000	0,3000	0,0088	0,00855
2	34,0	1,70	13,25	0,8775	0,2925	0,0086	
3	33,2	1,66	14,40	0,8420	0,2807	0,0085	
4	30,6	1,53	16,75	0,7760	0,2587	0,0085	
5	29,0	1,45	17,25	0,7635	0,2545	0,0088	0,0092
6	28,2	1,41	17,10	0,7670	0,2557	0,0091	
7	27,2	1,36	18,40	0,7350	0,2450	0,0090	
8	26,4	1,32	18,00	0,7450	0,2483	0,0094	
9	25,6	1,28	20,40	0,6900	0,2300	0,0090	0,0097
10	25,4	1,27	18,20	0,7400	0,2466	0,0097	
11	24,8	1,24	21,80	0,6620	0,2207	0,0089	
12	23,8	1,19	20,60	0,6860	0,2287	0,0096	
13	23,0	1,15	22,25	0,6530	0,2177	0,0095	0,0097
14	22,6	1,13	21,90	0,6600	0,2200	0,0097	
15	22,2	1,11	22,50	0,6480	0,2160	0,0097	
16	22,6	1,13	34,50*)	0,4620	0,2310	0,0102	
17	21,4	1,07	22,20	0,6540	0,2180	0,0094	0,00999
18	21,2	1,06	25,20	0,5990	0,1997	0,0102	
19	20,4	1,02	23,70	0,6250	0,2083	0,0102	
20	19,2	0,96	40,00*)	0,3980	0,1990	0,0104	
21	18,8	0,94	28,50	0,5455	0,1818	0,0097	0,01107
22	17,04	0,852	30,84	0,5102	0,1701	0,0100	
23	16,98	0,849	31,80	0,4980	0,1660	0,0098	
24	15,68	0,784	32,40	0,4900	0,1633	0,0104	
25	15,50	0,775	46,60*)	0,3320	0,1660	0,0107	0,01203
26	15,24	0,762	37,70	0,4240	0,1413	0,0093	
27	15,20	0,760	36,70	0,4355	0,1452	0,0096	
28	13,50	0,675	36,70	0,4355	0,1452	0,0108	
29	11,76	0,588	40,40	0,3940	0,1313	0,0112	0,01117
30	10,02	0,501	46,20	0,3354	0,1118	0,0112	
31	9,04	0,452	45,90	0,3380	0,1127	0,0125	
32	8,52	0,426	49,80	0,3026	0,1009	0,0118	
33	8,52	0,426	51,20	0,2904	0,0968	0,0114	0,01203
34	8,28	0,414	50,60	0,2960	0,0987	0,0119	
35	7,60	0,380	55,50	0,2560	0,0853	0,0112	
36	6,54	0,327	55,20	0,2584	0,0861	0,0132	
37	6,82	0,341	56,25	0,2500	0,0833	0,0122	0,01203
38	5,12	0,256	64,50	0,1905	0,0635	0,0124	
39	3,80	0,190	70,5	0,1520	0,0507	0,0133	
40	3,40	0,170	77,50	0,1110	0,0370	0,0109	
41	3,00	0,150	79,40	0,1000	0,0333	0,0111	0,01203
42	2,20	0,110	82,80	0,0820	0,0273	0,0124	

**) Der Begriff κ wird weiter unten erläutert.

die Richtigkeit dieser Kurve rechnerisch nachzuprüfen, haben wir den Wert k durch die Anzahl mg SiO₂ im Liter dividiert und so einen Wert

erhalten, der, auf die verschiedenen SiO_2 -Gehalte bezogen, jeweils die Extinktionskraft von 1 *mg* SiO_2 im Liter darstellt, und der bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in allen Fällen hätte gleich sein müssen. Wir bezeichneten diesen Wert als spezifischen Extinktionskoeffizienten und mit dem Zeichen κ . An diesem Wert konnten wir deutlich erkennen, daß die Zunahme des Extinktionskoeffizienten nicht völlig proportional mit der Vermehrung der absoluten Kieselsäuremenge erfolgt, sondern daß von etwa 10 *mg* SiO_2 im Liter an aufwärts eine langsame, aber beständige Abnahme der Absorptionskraft eintritt. Die erhaltenen Werte sind zum Teil in Abb. 1 in ein graphisches System eingetragen und lassen das Gesagte ebenfalls deutlich erkennen.

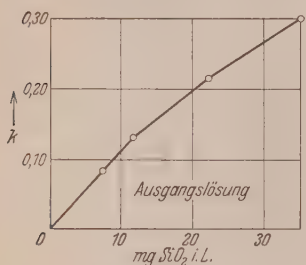


Abb. 1.

Neuerdings hat H. Pinsl¹⁾ den Siliciumgehalt in Stahl und Eisen colorimetrisch bestimmt und findet als Eichkurve der Extinktionskoeffizienten am Stufenphotometer eine gerade Linie. Wir haben, obwohl die von Pinsl angegebenen Werte sich nicht mit den unsrigen vergleichen lassen, da die dort colorimetrierten Lösungen noch erhebliche Mengen Salze enthielten, verschiedene Werte aus dieser Kurve auf *mg* SiO_2 und κ umgerechnet und fanden

auch hier eine langsame Abnahme des spezifischen Extinktionskoeffizienten von 10 *mg* SiO_2 im Liter aufwärts.

2. Prüfung der Kaliumchromat- und Pikrinsäure-Vergleichslösungen im Stufenphotometer.

Bei den schon eingangs erwähnten colorimetrischen Methoden ist als Vergleichslösung für die gelbe Silicomolybdänsäurefärbung von L. W. Winkler²⁾ neutrales Kaliumchromat (K_2CrO_4) und von F. Diénert und F. Wandenbulcke³⁾ und anderen Pikrinsäure benutzt worden. Es war daher für den Analytiker von Interesse, zu prüfen, ob zwischen der Farbe dieser Lösungen und der der Untersuchungslösungen ein Unterschied besteht oder ob diese gefärbten Lösungen sich mit abnehmender Konzentration ebenso verhalten wie Silicomolybdänsäurelösungen. Nach Winkler müssen 0,530 g K_2CrO_4 auf 100 *ccm* Wasser gelöst werden, damit 1 *ccm* der Lösung 1 *mg* SiO_2 in 105 *ccm* Lösungsmittel (= 100 *ccm* Lösung + 5 *ccm* Reagens) anzeigt. Eine Lösung von 25,6 *mg* Pikrinsäure in 1000 *ccm* Wasser entspricht nach E. J. King und C. C. Lucas⁴⁾ einer Lösung von 50 *mg* SiO_2 im Liter. Es wären also

¹⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 97 (1934). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 27, 511 (1914); vergl. diese Ztschrft. 90, 58 (1932). — ³⁾ Compt. rend. 176, 1478 (1923); vergl. diese Ztschrft. 66, 396 (1925). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 50, 2395 (1928); vergl. diese Ztschrft. 81, 61 (1930).

colorimetrisch äquivalent eine Lösung von 50 mg SiO_2 einschließlich Reagenzien, eine Lösung von 25,6 mg Pikrinsäure im Liter und eine solche von 0,265 g Kaliumchromat im Liter.

W. R. G. Atkins¹⁾ hatte für das Pikrinsäureäquivalent einen höheren Wert angegeben (36,9 mg im Liter), King und Lucas führten diesen höheren Wert auf das Vorhandensein von Wasser in der Pikrinsäure zurück. Wir haben die verwendete Pikrinsäure vor der Einwage 48 Stunden im Vakuumexsiccator getrocknet, konnten aber keine Gewichtsabnahme feststellen. Eine Reinigung der Pikrinsäure, etwa durch Umkrystallisieren nach St. R. Benedict²⁾ oder nach G. Thompson und G. Houlton³⁾ war also unnötig. Tatsächlich stimmte ja auch die Ablesung bei Filter S 43 mit der äquivalenten Kieselsäure-, bzw. Kaliumchromatmenge überein.

Zur Prüfung auf Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurden dann durch Verdünnen verschiedener Volumina einer UrLösung auf 50 ccm verschiedene Konzentrationen von Kaliumchromat und von Pikrinsäure hergestellt und diese mit Filter S 43 gemessen.

Bei der Betrachtung der in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven fällt vor allem die gute stufenphotometrische Übereinstimmung der drei verschiedenen Lösungen bis zu dem Punkt, der 10 mg SiO_2 entspricht, auf. Weiterhin

zeigen die Kurven alle an derselben Stelle einen leichten Knick. Dieser Punkt entspricht einer Menge von 10 mg SiO_2 , 53 mg K_2CrO_4 und von 5,12 mg Pikrinsäure im Liter. Der spezifische Extinktionskoeffizient der Silicomolybdänsäure ist bis zu diesem Punkt 0,012, bei dem Kaliumchromat etwa 0,0025, bei der Pikrinsäure etwa 0,035. Das bedeutet, daß Kaliumchromat gegenüber Silicomolybdänsäure nur eine relativ schwache Extinktion besitzt, Pikrinsäure aber eine stärkere.

Im weiteren Verlauf der drei Kurven steigt der Extinktionskoeffizient etwas langsamer an. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen den Vergleichslösungen und der Silicomolybdänsäure ziemlich weitgehend gewahrt, wenn auch die Pikrinsäurekurve bei den höheren Werten eine kleine Abweichung nach oben aufweist. So ist es mit Hilfe des Stufenphotometers möglich gewesen, nachzuweisen, daß beide Stoffe, besonders aber das Chromat, sich gut zu colorimetrischen Vergleichszwecken bei der Silicomolybdänsäurebestimmung eignen.

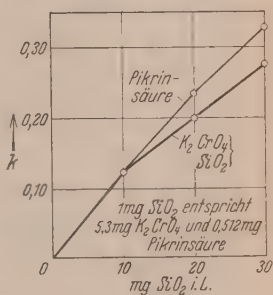


Abb. 2.

¹⁾ Journ. of the Marine Biol. Ass. of the U. K. 13, 150 (1923—25). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. 54, 239 (1922). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 417 (1933); vergl. diese Ztschrift. 100, 443 (1935).

3. Die blauen Reduktionsprodukte des Kieselsäuremolybdänkomplexes und ihre Meßbarkeit mit dem Stufenphotometer.

Eingehend haben wir uns auch mit der Messung der blaugefärbten Molybdänoxyde befaßt, die bei der Reduktion des gelben Silicomolybdänsäurekomplexes gebildet werden. Bei der Verwendung von Natriummetavanadatlösungen nach A. Němec, J. Laník und Anna Koppová¹⁾ entstehen Mischfarben, die stufenphotometrisch schlecht zu erfassen sind, auch stört die leichte Reoxydierbarkeit. Mit Benzidin²⁾ und mit Pyrrol³⁾ entstehen bei der Reduktion neben den blauen Molybdänoxyden noch blau gefärbte Oxydationsprodukte der Reduktionsmittel.

Bei Anwendung von Zinnchlorür in stark alkalischer Lösung nach F. Oberhauser und J. Schormüller⁴⁾ konnte festgestellt werden, daß der spezifische Extinktionskoeffizient nicht konstant bleibt wie dies dem Lambert-Beerschen Gesetz entspräche, sondern dieser Wert nimmt bei abnehmendem Kieselsäuregehalt ständig zu, d. h. es wird bei der Reduktion geringer Silicomolybdänsäuremengen zusätzlich Farbstoff gebildet (siehe Tab. III).

Tabelle III.

Eichtabelle der durch Reduktion mit Zinnchlorür erhaltenen Blaufärbung.
Küvette $s = 0,5$ cm, Filter S 61 rot.

Nr.	mg SiO ₂ im Liter	mg SiO ₂ in 50 cm	D in 0/0	E	k	κ für 1 mg im Liter
1	22,6	1,13	1,9	1,721	3,442	0,1523
2	15,2	0,76	4,7	1,328	2,656	0,1747
3	7,6	0,38	18,25	0,739	1,478	0,1945
4	3,8	0,19	44,2	0,355	0,710	0,1869
5	3,0	0,15	51,3	0,2896	0,5792	0,1931
6	2,2	0,11	59,3	0,2272	0,4544	0,2065
7	1,52	0,076	65,2	0,1858	0,3716	0,2445
8	0,76	0,038	79,0	0,1020	0,2040	0,2685
9	0,38	0,019	85,5	0,0685	0,1370	0,3605

In der Abb. 3 (S. 9) kommt diese Tatsache dadurch zum Ausdruck, daß die Kurve des Extinktionskoeffizienten nicht durch den Nullpunkt

¹⁾ Diese Ztschrft. **83**, 428 (1932). — ²⁾ F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 82 (1929). Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 1138 (1929); vergl. diese Ztschrft. **79**, 212 (1930). F. Feigl und H. Leitmeier, Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B. der Ztschrft. f. Krystallogr. **40**, 1 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 473 (1931). — ³⁾ M. Teitelbaum, Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 23 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 431 (1931). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **178**, 381 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 60 (1930).

des Systems geht, sondern die Ordinate etwas darüber schneidet. Die durch Reduktion mit Zinnchlorür erhaltene Blaufärbung eignet sich, im Gegensatz zu der gelben Farbe des Silicomolybdänsäurekomplexes, nicht zur colorimetrischen Bestimmung.

Auch bei der vor kurzem von C. Urbach¹⁾ für das Stufenphotometer ausgearbeiteten Reduktion mit Hydrochinon und Carbonat-Sulfit-Mischung konnte dieselbe Erscheinung festgestellt werden, die übrigens von E. J. King und H. Stantial²⁾ schon bei der 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure gefunden wurde. Im übrigen handelt es sich bei dieser Abweichung, die von C. Urbach¹⁾ nicht festgestellt wurde, um extreme, praktisch nicht eintretende Fälle, die die Bestimmung nach Urbach bei normalen Kieselsäuregehalten nicht stören.

Die Erfassungsgrenze liegt bei der von uns angegebenen Methode bei 0,06—0,07 mg Kieselsäure in absoluter Menge. Bei der Reduktion mit Hydrochinon, wie sie auch von C. Urbach¹⁾ angewendet wird, kommt man ebenfalls bis auf etwa 0,06 mg Kieselsäure in absoluter Menge herunter.

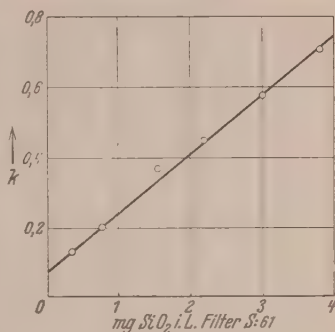


Abb. 3.

4. Die quantitative Bestimmung der Kieselsäure in Wasser und Mineralwasser.

Die meisten natürlichen Wässer enthalten Kieselsäure in Mengen von 5—50 mg im Liter, nach L. Fresenius³⁾ nicht in kolloidalem, sondern in molekulardispersen Zustand, vermutlich als Dikieselsäure. Biologisch benötigen die Diatomeen die Kieselsäure zu ihrer Entwicklung, technisch wirkt sie einerseits störend bei der Verwendung als Kessel-speisewasser, andererseits aber auch günstig, indem sie nach J. C. Tresh⁴⁾ die Löslichkeit des Bleis beträchtlich herabsetzt. In Mineralwässern ist die molekulardispers gelöste Kieselsäure nach L. Fresenius therapeutisch wirksam. Aus diesen Gründen ist die quantitative Bestimmung der Kieselsäure in Wasser und Mineralwasser von Bedeutung.

Zur Bestimmung der Kieselsäure wurden jeweils 50 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 0.2 ccm Schwefelsäure von 50 Vol.-% und 2 ccm 10%iger Ammonmolybdatlösung versetzt, wobei sich der gelbe Silicomolybdänsäurekomplex bildete. Nach 10 Minuten wurde die Licht-

¹⁾ Mikrochemie 13, 31, 201 (1933); 14, 189 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. 99, 455 (1934). — ²⁾ Biochem. Journ. 27, 990 (1933). — ³⁾ Arch. of Medic. Hydrology 10, 81 (1932). — ⁴⁾ Analyst 47, 500 (1922).

durchlässigkeit am Stufenphotometer mit Filter S 43 bestimmt und nach der weiter unten angegebenen Gleichung der Gehalt an Kieselsäure in *mg* SiO_2 im Liter berechnet. Um Fehler zu vermeiden wurden wie immer drei Ablesungen mit der rechten und drei Ablesungen mit der linken Meßtrommel des Apparates gemacht; daraus wurde das Mittel errechnet.

Wenn man die Werte der Tabelle zugrunde legt, so kann der Gehalt x an *mg* SiO_2 im Liter Ausgangslösung nach der Formel

$$x = \frac{k \cdot \text{Endvolumen}}{\kappa \cdot 52,2}$$

berechnet werden. Hierin ist k gleich dem Extinktionskoeffizienten berechnet für die Schichtdicke $s = 1 \text{ cm}$. Dieser Wert k errechnet sich aus dem auf der Trommel abgelesenen Wert D für die Lichtdurchlässigkeit, indem man den negativen dekadischen Logarithmus von D durch die Küvettenlänge in *cm* dividiert (siehe auch Beispiel auf Seite 2).

Der Teilquotient $\frac{\text{Endvolumen}}{52,2}$ wird $= 1$, wenn nach dem angegebenen Verfahren 50 *ccm* Untersuchungslösung mit 0,2 *ccm* Schwefelsäure von 50 Vol.-% und 2 *ccm* einer 10%igen Ammonmolybdatlösung versetzt werden. In diesem Falle ist das Endvolumen $= 52,2 \text{ ccm}$. κ ist gleich dem jeweils in Frage kommenden spezifischen Extinktionskoeffizienten (siehe Tab. II).

Zunächst wurden einige dem Gehalt nach bekannte reine Natriumsilicatlösungen untersucht und, wie Tab. IV zeigt, mit der gewichtsanalytischen Methode gut übereinstimmende Werte erhalten.

Tabelle IV.

Nr.	Gravimetrisch bestimmt <i>mg</i> SiO_2 im Liter	Stufenphotometrisch bestimmt	
		<i>mg</i> SiO_2 im Liter	D in %
1	23,4	23,7	20,5
2	4,68	4,9	66,7
3	11,7	12,5	38,4
4	8,1	8,6	49,1
5	4,0	4,1	71,25
6	12,1	13,0	37,0
7	6,1	6,3	59,2

Dann haben wir in Brunnenwässern den Kieselsäuregehalt einerseits gewichtsanalytisch, andererseits stufenphotometrisch nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Die diesbezüglichen Werte sind in Tab. V (S. 11) mitgeteilt. Im zweiten Teil der Tabelle sind dann die Ergebnisse von einigen Mineralwässern angegeben.

Tabelle V.
Bestimmung der Kieselsäure in Wasser.

Nr.	Herkunft des Wassers	Gravimetrisch bestimmt mg im Liter	Stufenphotom. bestimmt mg im Liter	D in % (s = 3 cm)	Differenz mg SiO ₂
1	Praunheim . . .	11,0	11,3	42,2	+ 0,3
2	Sossenheim . . .	16,0	16,5	32,1	+ 0,5
3	Praunheim . . .	16,8	17,0	30,9	+ 0,2
4	Inheiden*) . . .	40,3	42,6	24,0	+ 2,3
5	Hattersheim . .	11,6	12,8	37,6	+ 1,2
6	Hinkelstein . .	10,8	11,0	43,2	+ 0,2
7	Hattersheim . .	9,6	9,2	46,4	— 0,4
8	Frankfurt . . .	11,2	11,7	41,0	+ 0,5
9	Höchst	10,0	9,4	45,6	— 0,6
10	Praunheim . . .	12,8	14,2	33,8	+ 1,4
11	Praunheim . . .	8,0	8,2	50,4	+ 0,2
12	Höchst	12,0	11,2	42,4	— 0,8
13	Goldstein	12,8	12,1	39,75	— 0,7
14	Wirtheim	13,2	14,5	33,0	+ 1,3
15	Frankfurt	10,3	11,2	42,6	+ 0,9
16	Fachingen	23,6	21,6	42,0	— 2,0
17	Soden*)	37,0	36,2	28,7	— 0,8
18	Wildungen (Helenenquelle)	30,4	28,1	16,8	— 2,3
19	Karlsbad (Mühlbr.)*)	78,2	85,2	30,85	+ 7,0
20	Lauchstädt . . .	10,2	10,6	44,5	+ 0,4
21	Vilbel	8,6	7,9	51,9	— 0,7

*) Bei Nr. 4 und 17 wurden 25 ccm, bei Nr. 19 10 ccm des Wassers angewandt.

Große Fehler können entstehen, wenn das betreffende Wasser nicht völlig klar ist. In solchen Fällen wurde das Wasser vor Zugabe der Reagenzien durch ein gehärtetes Filter filtriert. Das Wasser darf ferner kein Phosphat und kein Eisen enthalten. Um diese beiden Stoffe, falls sie anwesend sind, zu beseitigen, haben wir die von Liebknecht, Gerb und Bauer¹⁾ vorgeschlagene Fällung angewendet. 50 ccm Wasser wurden in einem Kolben aus Jenaer Glas mit 3 ccm einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat (18,6 g Na₂HPO₄ · 12 H₂O in 200 ccm Wasser), mit 3 ccm Calciumchloridlösung (20 g CaCl₂ · 6 H₂O in 100 ccm Wasser) und 1 g Calciumcarbonat 10 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierbei wird lösliches Eisen als Eisenphosphat und Phosphat als tertiäres Calciumphosphat quantitativ ausgefällt. Von dem Niederschlag wurde

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 44, 860 (1931): vergl. diese Ztschrft. 90, 58 (1932).

die kieselensäurehaltige Lösung durch ein gehärtetes Filter abfiltriert, der Rückstand wurde nachgewaschen, die Lösung nochmals filtriert und dann wie oben weiterbehandelt. Allerdings wird durch die in der Lösung zurückgebliebenen Reagenzien ebenfalls etwas Licht absorbiert. So erhielten wir z. B. bei dem Wasser Nr. 9 mit einer Lichtdurchlässigkeit D von $45,6\% = 9,4 \text{ mg SiO}_2$ im Liter nach Vornahme der Fällung nach Liebknecht, Gerb und Bauer eine Ablesung von $D = 34,4\% = 13,95 \text{ mg SiO}_2$ im Liter. Dies mag darauf beruhen, daß entweder die Reagenzien schwach kieselensäurehaltig sind oder daß die überschüssigen Anteile der Reagenzien selbst absorptiv wirksam sind. Der Fehler wurde vermieden, indem gegen einen Blindversuch, der nur mit den Reagenzien angestellt war, gemessen wurde.

Bei dem Sodener Wasser Nr. 17 war infolge längeren Stehens eine voluminöse, offenbar aus Eisen und Silicaten bestehende Trübung entstanden: es wurden deshalb 100 *ccm* des Wassers mit 20 *ccm* 10%iger Natronlauge (aus metallischem Natrium und doppelt destilliertem Wasser in einer Nickelschale bereitet) $\frac{1}{2}$ Stunde in siedendem Wasserbad erhitzt, dann neutralisiert und nach Liebknecht, Gerb und Bauer gefällt: in einem aliquoten Teil des Filtrates wurde die Kieselsäure bestimmt.

Zusammenfassung.

Für die stufenphotometrische Messung der Silicomolybdänsäure wurde als geeignetstes das violette Filter S 43 gefunden. Wichtig ist weiterhin, daß das Lambert-Beersche Gesetz für die in kieselensäurehaltigen Lösungen mit 2 *ccm* Ammonmolybdat und 0,2 *ccm* Schwefelsäure von 50 Vol.-% erhaltene Gelbfärbung streng genommen nur bis zu einem Gehalt von etwa 10 *mg SiO}_2* im Liter gilt. Darüber hinaus findet eine langsame, aber doch merkbliche Abnahme der Extinktionskraft statt.

Die für colorimetrische Vergleichszwecke bei Messung der Silicomolybdänsäurefärbung angewendeten Kaliumchromat- und Pikrinsäurelösungen zeigen dieselben Erscheinungen bei fast demselben Farbwert. Ihrer Eignung für colorimetrische Zwecke konnte also auch mit dem Stufenphotometer begründet werden.

Bei den Untersuchungen über die blauen Reduktionsprodukte des Silicomolybdänsäurekomplexes konnte festgestellt werden, daß bei geringen Kieselsäuregehalten die entstandene Blaufärbung intensiver ist als der vorhandenen Kieselsäuremenge entspricht.

Schließlich wurde eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung des Kieselsäuregehaltes in Wasser und Mineralwasser beschrieben und die analytische Verwertbarkeit an einer Reihe von Proben durch Vergleich mit der gravimetrischen Bestimmung geprüft und gute Übereinstimmung gefunden.

Die Bestimmung von Bleispuren in Trinkwässern.

Von

Dr. J. F. Reith und J. de Beus.

Aus dem „Ryks Instituut voor de Volksgezondheid“ in Utrecht.

(Direktor: Dr. W. Aeg. Timmerman.)

„ [Eingegangen am 19. Juni 1935.]

Bei der Ausführung von Bleibestimmungen im Wasser begegneten wir oft Schwierigkeiten, welche besonders durch die Anwesenheit von Eisen, Mangan und von gefärbten humusartigen Substanzen bedingt wurden. Diese Nebensstoffe nötigen zu umständlichen Methoden, z. B. der Adsorptionsmethode des Bleis auf CaCO_3 (siehe unten), obgleich sie auch dann bisweilen stören. Wir haben nicht versucht, die zahlreichen bekannten Methoden durch eine neue zu vermehren, sondern haben die altbewährten Prinzipien, wie sie schon von L. W. Winkler¹⁾, I. M. Kolthoff²⁾, N. Schoorl³⁾, J. A. Wiegand⁴⁾ und P. Karsten⁵⁾ in Anwendung kamen, in praktischen Ausführungsformen zusammengefaßt. Wir erhielten so drei Arbeitsvorschriften, welche sich in wichtigen Punkten auf die Schoorlschen Vorschriften stützen und die in allen Fällen eine direkte, von den Gehalten an Kupfer, Eisen, Aluminium oder organischen Substanzen unabhängige Bleibestimmung ermöglichen.

Zur Messung des Bleis nach entsprechenden Vorbehandlungen des Wassers wählten wir die bewährte colorimetrische Bestimmung nach Nebler, wie sie vor allem von Winkler ausgearbeitet wurde. Sie stützt sich auf die Bildung von braunem Bleisulfid, wenn man dem bleihaltigen Wasser Na_2S zufügt. Diese Braunfärbung wird gegen eine Reihe von in derselben Weise behandelter Vergleichslösungen, mit bekannten Bleimengen, colorimetriert oder man bestimmt sie durch colorimetrische Titration.

Störung der Bestimmung von Blei als PbS durch Eisen.

Man hat bekanntlich immer mit der Anwesenheit von Eisen, sowohl im Wasser als in den Reagenzien, zu rechnen. Es stört in essigsaurer Lösung durch Oxydation des zugefügten Sulfids und bald darauffolgende Opalescenz durch Schwefel, es stört aber auch in ammoniakalischer Lösung, weil schon eine Lösung von 0.1 mg Eisen in 100 ccm störend gelb gefärbt ist. Wenn man die Bleibestimmung mittels Adsorption auf CaCO_3 ausführt, wird das Ferrihydroxyd zugleich mit dem Calciumcarbonat abfiltriert und stört ebenfalls nach den bis jetzt bekannten Vorschriften.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **26**, 38 (1913); **27**, 544 (1914); vergl. diese Ztschrift. **54**, 273, 277 (1915). — ²⁾ Pharm. Weekbl. **53**, 1739 (1916); vergl. diese Ztschrift. **88**, 329 (1932). — ³⁾ Chem. Weekbl. **29**, 338 (1932); diese Ztschrift. **88**, 325 (1932). — ⁴⁾ Chem. Weekbl. **30**, 262 (1933). — ⁵⁾ Chem. Weekbl. **30**, 376 (1933); **32**, 391 (1935).

Zur Beseitigung dieser Störungen hat man Agenzien empfohlen, welche das Eisen in alkalischer (nicht in saurer) Lösung zu nicht mit Sulfid reagierenden Komplexen binden sollten. Bei unseren Nachprüfungen stellte sich heraus, daß Natriumcitrat eisenhaltige Lösungen nur unvollständig entfärbt. Natriumpyrophosphat erwies sich ebenfalls als unbrauchbar, weil es in natürlichen Wässern einen Niederschlag von Calciumpyrophosphat bildet. In 100 *ccm* 1%iger Natriumpyrophosphatlösung, welche nach den unterstehenden Arbeitsvorschriften I und II ammoniakalisch gemacht sind, bildet sich mit 10 *mg* Ca^{++} innerhalb 5 Minuten und mit 4 *mg* Ca^{++} innerhalb 15 Minuten ein Niederschlag (Wasserhärten 14,0 bzw. 5,6 D. H.). Auch in essigsauerm Mittel, wie in der Arbeitsvorschrift III, läßt sich das Natriumpyrophosphat nicht verwenden, weil schon 20 *mg* Ca^{++} in 100 *ccm* Wasser mit diesem Salz sofort einen Niederschlag bilden und die Flüssigkeit bei dieser Vorschrift soviel Ca^{++} enthält als 0,5 *g* CaCO_3 entspricht. Ein dritter Komplexbildner mit Ferrisalzen, nämlich Seignettesalz, erwies sich aber in ammoniakalischer Lösung recht zweckmäßig; der Zusatz von 2 *g* dieses Salzes beseitigt vollständig die Störung von selbst 1 *mg* Eisen in 100 *ccm* ammoniakalischem Wasser. (Diese Eisenmenge läßt sich bedeutend schneller komplex lösen, wenn man in der Wärme arbeitet). Dies trifft nicht zu in essigsaurer Lösung, weil darin Seignettesalz nicht entfärbend wirkt. Ein Niederschlag von Calciumtartrat läßt sich nicht befürchten, weil die Anwesenheit von NH_4Cl (vergl. die Arbeitsvorschrift) die Fällung verhindert.

Die Eisenstörungen lassen sich auch beseitigen, indem man das Eisen zur farblosen Ferroform reduziert. Diese Methode ist nur erfolgreich in sauren Lösungen, weil in alkalischem Mittel durch Luftsauerstoff sich bald Ferrihydroxyd bildet. Die Hydrazinsalze sind brauchbare Reduktionsmittel des Eisens; wir wählten Hydrazinchlorid, weil das Sulfat bisweilen eine Fällung von CaSO_4 veranlaßte. Zur Reduktion von 10 *mg* Fe^{+++} in 100 *ccm* Wasser genügen 50 *mg* Hydrazinchlorid; 25 *mg* sind ungenügend. Das Hydrazinchlorid muß man in salzsaurem und nicht in essigsauerm Medium anwenden, weil sonst aus eisenreichen Wässern basisches, nicht reduzierbares Ferriacetat niedergeschlagen wird. Ist die Reduktion beendet, so wird die freie Mineralsäure mit Ammonacetat gepuffert, weil bekanntlich das Bleisulfid sich nur in schwach sauren Lösungen bildet. Man darf diese Mineralsäure nicht mit Natronlauge neutralisieren, weil sonst stellenweise alkalische Reaktion und Oxydation der Ferro- zur Ferriform durch Luftsauerstoff auftreten könnte. In der schwachsauren ferrosalzhaltigen Lösung würde sich beim Eintropfen der alkalischen Natriumsulfidlösung stellenweise FeS bilden, das sich beim Rühren nicht mehr lösen läßt. Es ist also notwendig, eine zuvor angesäuerte Sulfidlösung zuzusetzen.

Die Störung durch organische Substanzen.

Viele natürliche Wässer sind durch humusartige Substanzen dermaßen gelb gefärbt, daß dies die colorimetrische Bleibestimmung beeinträchtigt. Oft gelingt es nicht, durch die bekannte Bleiadsorption auf CaCO_3 eine Trennung durchzuführen, weil auch die organischen Substanzen bisweilen auf CaCO_3 adsorbiert werden. Zwei Hilfsmittel zur Beseitigung dieser Schwierigkeit können wir empfehlen.

Wenn die Farbe des Wassers schwach ist, läßt sich diese mittels Vergleichslösungen in γ Blei ausdrücken (Farbe B). Nach Ausführung dieser ersten Farbmessung wird Na_2S zugesetzt, die Farbe E gemessen und die Farbvermehrung $E - B$ berechnet (vergl. Arbeitsvorschrift I).

Wenn die Farbe des Wassers stärker ist als 10 γ Blei je 100 *ccm* Wasser entspricht, oder eine andere Nuance aufweist, muß die störend färbende Substanz wegoxydiert werden. Wasserstoffperoxyd oxydiert unvollständig und ist also ungeeignet. Brom kann humushaltige Wässer vollständig entfärben, erwies sich jedoch als unzuweckmäßig zufolge einer nicht ganz aufgeklärten Störung. Wenn nämlich Brom und Kupfer in einer Lösung zusammentreffen, scheinen sich Kupferverbindungen zu bilden, die sich durch Kaliumcyanid nicht komplex binden lassen, dagegen wohl mit Natriumsulfid zu Kupfersulfid umgesetzt werden.

Als ein sehr brauchbares Oxydans zur Entfärbung der Trinkwässer erwies sich auch hier und wählten wir Ammonpersulfat. Es sei bemerkt, daß die benötigte Menge so klein ist, daß CaSO_4 selbst aus harten Trinkwässern nicht niedergeschlagen wird.

Die Störung durch Kupfer.

Bei den Arbeitsvorschriften I und II wird die colorimetrische Endbestimmung in alkalischer Lösung durchgeführt, damit das Kupfer mittels KCN komplex gebunden werden kann und nicht mit Na_2S reagiert. Die Arbeitsvorschrift III beschreibt eine spezifische Bleiadsorption auf CaCO_3 aus einer alkalischen cyanidhaltigen Lösung und ermöglicht also in anderer Weise eine Trennung vom Kupfer. Es sei hier bemerkt, daß in eisenreichen Wässern viel KCN vom Eisen gebunden wird und ein großer Cyanidzusatz zur Komplexbindung des Kupfers notwendig ist.

Die Störung durch Mangan und Aluminium.

Bei der Anwendung der Arbeitsvorschriften in der Praxis haben wir keine Manganstörungen bemerkt. Nach Vorschrift II wird bisweilen vorübergehend Kaliumpermanganat gebildet; eine etwaige, nach dem Kochen bleibende Braunfärbung durch Braunstein verschwand mit dem Seignettesalz.

Aluminium soll nach einigen Autoren die colorimetrische Bleibestimmung erschweren, weil es sich in schwach alkalischem Mittel als

$\text{Al}(\text{OH})_3$ niederschlägt und PbS mitreißt. Wenn man nach den Vorschriften I und II verfährt, zeigte sich aber ein Gehalt von 50 mg Al^{+++} je Liter Wasser nicht störend. Wenn man die in Vorschrift III beschriebene Adsorption ausführt, bildet sich kein Aluminat, sondern ein Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$, der aber kein Kupfer mitreißt und sich ebenso wenig in anderer Weise als störend erwies.

Die Störung durch Niederschläge nach dem Kochen mit Ammonpersulfat.

In seltenen Fällen bildet sich beim Kochen eines Trinkwassers mit Ammonpersulfat ein weißer, sich schnell absetzender Niederschlag (Kieselsäure?). Bei der Filtration nach Vorschrift II zeigten sich keine Bleiverluste durch Bleiadsorption auf diesem Niederschlag oder auf dem Filtrierpapier.

Über die Bleiadsorption auf CaCO_3 bei verschiedener Alkalität.

Nach Kolthoff und nach Schoorl gelingt die Bleiadsorption auf CaCO_3 nur in schwach alkalischem Mittel. Die Verfasser teilen aber die

Adsorptionskurve von Blei auf CaCO_3 bei verschiedener Alkalität. 50 γ Blei und 50 mg CaCO_3 leviss. p. a. in 100 cm Utrechter Leitungswasser.

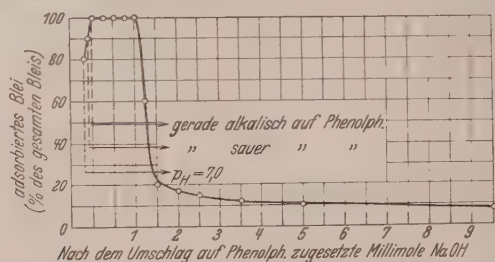


Abb. 4.

einzuhaltenden Bedingungen nicht genau mit. Wir haben darum die Adsorption bei steigender Alkalität bestimmt.

Die Adsorption ist (vergl. Abb. 4) nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit gerade alkalisch auf Phenolphthalein reagiert oder wenn der weitere Alkalizusatz nach diesem Farbumschlag höchstens 1 Millimol NaOH je 100 cm beträgt. Selbst wenn man mit 4 n-Natronlauge alkalisch macht, wird man ohne Mühe die Dosierung gut treffen.

Über die Haltbarkeit der Vergleichslösungen mit PbS .

Die nach Vorschrift III in essigsaurem Mittel erhaltenen Vergleichslösungen mit PbS bleiben einige Stunden unverändert. Die nach den Vorschriften I und II in ammoniakalischer tartrat- und cyanidhaltiger Lösung gebildeten PbS -Niederschläge ändern sich aber ziemlich schnell: Eine 20 γ Pb enthaltende Vergleichslösung zeigte nach 15 Minuten eine Farbintensität wie 19 γ und nach 30 Minuten wie 17 γ Pb . Eine 50 γ Pb

haltende Vergleichslösung zeigte nach 15 Minuten eine Farbintensität wie 45 γ und nach 30 Minuten wie 47 γ Pb.

Weil diese Abschwächung der Farbstärke wahrscheinlich durch kolloidale Änderungen des Bleisulfids hervorgerufen wird, haben wir in einigen Versuchen Gummi arabicum als Schutzkolloid zugesetzt. In Konzentrationen von 0,5 oder 1% erzeugt Gummi arabicum eine Opaleszenz, welche die Farbmessung sehr erschwert. In Konzentrationen von 0,1 und 0,3% sinkt die Farbintensität des Bleisulfids ebenso schnell wie ohne dieses Schutzkolloid.

Nach B. Willberg¹⁾ sollte der Ammonchloridzusatz in dieser Hinsicht schädigend einwirken und das Verblässen der Farbe fördern; allerdings hatte Willberg höhere Bleikonzentrationen (bis 1 mg in 100 ccm) als wir (bis 0,1 mg in 100 ccm). Bekanntlich hat Winkler diesen Zusatz zur Erhöhung der Farbintensität des Bleisulfids empfohlen. Nach unserer Erfahrung werden hingegen nach Vorschriften I und II, aber ohne Ammonchlorid, die Farben rund 10% stärker! Jedoch zeigte sich ein Salmiakzusatz unerlässlich, weil ohne dieses Salz die Farben noch rascher zurückgehen: bei 20 γ Pb in 15 Minuten bis zu 18 γ und bei 60 γ Pb in 15 Minuten bis zu 48 γ ! Man gebrauche also Ammonchlorid und messe E innerhalb 10 Minuten nach der Fällung des Bleisulfids.

Über die colorimetrische Titration des Bleisulfids.

Nach Winkler und nach Schoorl läßt sich die Braunfärbung durch das Bleisulfid auch ohne eine Reihe von Vergleichslösungen quantitativ bestimmen, indem man in ein zweites Neßler-Rohr sulfidhaltiges Wasser bringt und dann so viel Bleilösung von bekanntem Gehalt (z. B. 100 γ Pb je ccm) hinzutitriert, bis die Braunfärbung beider Flüssigkeiten die gleiche ist. Nach unserer Erfahrung ist diese Methode bei einiger Übung in *essigsäurem* Mittel nach Vorschrift III brauchbar, obgleich die durch Titration erhaltene Farbe einen kleinen Unterschied in der Abstufung zeigt. Zur endgültigen Bestimmung ist es dann angebracht, mittels einer kleinen Reihe von Vergleichslösungen eine ganz genaue Farbmessung auszuführen.

In *ammoniakalischen* Lösungen (Vorschriften I und II) erhielten wir bei unseren ersten Titrationen mit einer Bleilösung 1 ccm = 100 γ Pb viel zu schwache Farben: Ein Zusatz von 0,6 ccm dieser Lösung (= 60 γ Pb) erzeugte eine gleiche Färbung wie die einer in gewöhnlicher Weise bereiteten, 40 γ Pb enthaltenden Vergleichslösung. Weil bei dieser colorimetrischen Titration eine ziemlich konzentrierte Bleilösung mit überschüssiger Sulfidlösung reagiert, läßt sich denken, daß die Fällung eine andere ist als bei den gewöhnlichen Vergleichslösungen. Wenn wir

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 85 (1935).

tatsächlich mit einer sehr verdünnten Bleilösung ($1\text{ ccm} = 2\text{ }\gamma\text{ Pb}$) titrierten, erhielten wir annähernd gute Farbintensitäten:

20 γ Pb erzeugen beim Titrieren eine gleiche Färbung wie eine Vergleichslösung mit 17 γ Pb.

50 γ Pb erzeugen beim Titrieren eine gleiche Färbung wie eine Vergleichslösung mit 45 γ Pb.

60 γ Pb erzeugen beim Titrieren eine gleiche Färbung wie eine Vergleichslösung mit 55 γ Pb.

Wenn man also in ammoniakalischer Lösung colorimetrisch titriert hat, ist es bei genauen Bestimmungen unbedingt notwendig, eine endgültige Farbmessung mittels einer Reihe von Vergleichslösungen anschließen zu lassen. Man muß dann die ganze Bestimmung in einer neuen Probe Wasser ausführen und das Natriumsulfid bei dieser Probe und bei den Vergleichslösungen zur gleichen Zeit zusetzen.

Prüfung des Bleisulfids auf andere Schwermetallsulfide.

Die Sulfide von Kupfer, Quecksilber und Wismut zeigen ungefähr dieselbe Färbung und könnten bei unrichtiger Befolgung der Vorschrift III Bleisulfid vortäuschen. Eine Kontrolle ist möglich, weil nur das Bleisulfid, wenigstens in den hier vorkommenden Spuren, sich vollständig in verdünnter Salzsäure löst. Die folgende Tabelle zeigt einige diesbezügliche Versuche. Nach der Vorschrift III wurden die Sulfide in 100 ccm Flüssigkeit gebildet: ihre Farbe wurde gemessen. Darauf wurde versucht, die Sulfide durch Säurezusatz zu lösen:

In das Neßler-Rohr gegeben	Farbe mit Na_2S	Farbe nach Zusatz von 10 ccm 4 n-Salzsäure
100 γ Pb ^{..}	100 γ Pb	farblos
100 γ Hg ^{..}	wie 40 γ Pb	bis 30 γ Pb vermindert
100 γ Hg ^{..} + 100 γ Pb ^{..}	„ 140 γ Pb	bis 40 γ Pb vermindert
10 γ Cu ^{..}	„ 15 γ Pb	unverändert wie 15 γ Pb
10 γ Cu ^{..} + 100 γ Pb ^{..}	„ 115 γ Pb	bis 60 γ Pb vermindert
10 γ Bi ^{...}	„ 20 γ Pb	unverändert wie 20 γ Pb
10 γ Bi ^{...} + 100 γ Pb ^{..}	„ 120 γ Pb	bis 20 γ Pb vermindert

Es erweist sich also, daß die Sulfide von Kupfer, Quecksilber und Bismut im Gegensatz zum Bleisulfid sich in verdünnter Salzsäure nicht lösen.

Arbeitsvorschriften.

Reagenzien und andere Hilfsmittel.

Wasser. Das bei den Bestimmungen gebrauchte Wasser muß blei- und kupferfrei und farblos sein. Viele Leitungswässer werden schon diesen Anforderungen genügen, sonst destilliere man aus einem gläsernen

Apparat. Die Reagenslösungen werden mit diesem destillierten Wasser und aus den Qualitäten „zur Analyse“ hergestellt.

4 n-Salzsäure, aus HCl Kahlbaum 37% für forensische Zwecke Nr. 03485. — 4 n-Natronlauge, aus NaOH Merck p. a. e natrio Nr. 6494. — 5%ige Ammonpersulfatlösung. — 10%ige Kaliumcyanidlösung. — 20%ige Kaliumnatriumtartratlösung. — Ammoniakalische Ammonchloridlösung, welche 20% NH_4Cl enthält und 2 n an NH_3 ist; dazu müssen 100 *ccm* der Lösung 35,5 *ccm* 10%iges Ammoniak enthalten. — Ammonchlorid-Ammonacetatlösung 15, bzw. 20%ig. — Bleistandardlösung, 1 *ccm* = 0,100 mg Pb; 160 mg reines Bleinitrat mit 5 *ccm* 5 n-Essigsäure und Wasser zu 1 l auflösen. — Etwa n-Natriumsulfidlösung nach Winkler: 10 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 25 *ccm* Wasser lösen und darauf mit Glycerin zu 100 *ccm* auffüllen. — Calciumcarbonat leviss. p. a. — Hydrazinchlorid. — Alkoholische 1%ige Phenolphthaleinlösung. — Neßler-Rohre 100 *ccm* aus farblosem Glas und von genau gleicher Höhe und Weite. Man mischt in diesen Rohren mittels eines Rührstabes (vergl. Abb. 5). Beim Auskochen wird dem Auftreten von Siedeverzügen mittels eines Kochstabes nach Folin vorgebeugt (vergl. Abb. 5).

Belichtung. Damit man vom oft zu starken oder zu schwachen Tageslicht unabhängig ist, empfehlen wir einen elektrischen Beleuchtungsapparat (vergl. Abb. 5). Eine Rohrlampe (Schaukastenlampe) aus blauem Glas (Philips 40 W) wird auf ein vertikales Holzbrett 25 × 55 *cm* montiert. Ringsum und oberhalb der Lampe wird das Licht abgeschirmt und Brett, Tisch, Boden und Inneres des Schirmes werden mit weißem Filtrierpapier bekleidet. Die Farbe der Testlösungen wird in Längendurchsicht beurteilt, indem die Rohre auf dem weißen Filtrierpapier stehen bleiben. Man arbeitet in einem genügend verdunkelten Zimmer.

Die Farbmessung ist in dieser Weise genauer als beim Tageslicht. Bei einiger Übung ist das wahrnehmbare Minimum 2 γ Blei je 100 *ccm* Wasser beim Vergleich mit destilliertem Wasser. Unbekannte Blei-gehalte bis 100 γ in 100 *ccm* Wasser lassen sich auf 2—3 γ Blei abschätzen, wenn man um 5 γ Blei steigende Vergleichslösungen herstellt.

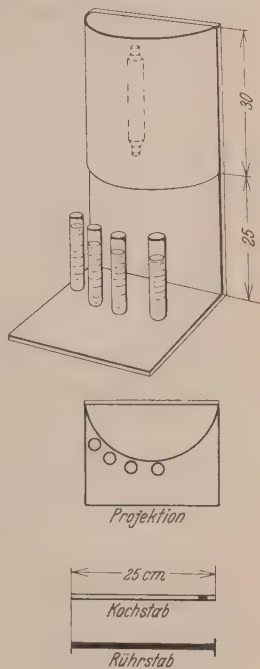


Abb. 5.

Prüfung der Reagenzien.

Wasser. In einem Neßler-Rohr werden 100 *ccm* Wasser mit 2 Tropfen Natriumsulfidlösung gemischt. Das Wasser darf dann beim Vergleich mit destilliertem Wasser keine Farbe zeigen.

Natriumsulfid. Man prüfe die Sulfidlösung auf Thiosulfat, indem man einige *ccm* 5 n-Essigsäure mit 10 Tropfen Natriumsulfidlösung mischt; die Flüssigkeit soll innerhalb 15 Minuten nicht opalescieren. Es erwies sich als notwendig, oft frische Natriumsulfidlösung aus trocken aufbewahrtm Natriumsulfid herzustellen.

Übrige Reagenzien. Die drei Vorschriften erfordern bleiarne und teilweise auch kupferarme Reagenzien.

a) Die sowohl beim zu untersuchenden Wasser als bei den Vergleichslösungen gebrauchten Reagenzien dürfen höchstens Spuren Blei enthalten. Ihr etwaiger Bleigehalt beeinflußt natürlich nicht den Wert E, weil Testlösungen und Vergleichslösungen dadurch die gleiche Farbvermehrung erhalten, er erniedrigt aber den Wert B, weil dabei allein die Testlösung noch kein Sulfid enthält. Man hat also genau darauf zu achten, daß die Vergleichslösung mit 0 γ Pb-Zusatz keinen Farbenunterschied gegenüber destilliertem Wasser zeigt. Wenn dies der Fall ist (d. h. wenn der Unterschied 3 γ Pb oder mehr beträgt), muß man die Reagenzien getrennt prüfen und das zu viel Blei enthaltende Reagens ersetzen. Was hier über störende Bleispuren bemerkt ist, gilt bei Vorschrift III *mutatis mutandis* auch von Kupferspuren.

b) Eine zweite Gruppe von Reagenzien bilden diejenige, welche nur bei der Vorbehandlung des Trinkwassers und nicht bei den Vergleichslösungen verwendet werden (vergl. Vorschriften II und III). Diese müssen möglichst bleiarm sein, während Salzsäure, Ammonpersulfat und Hydrazinchlorid überdies auch möglichst kupferarm sein müssen, weil letztere in der Arbeitsvorschrift III nach der Bleiadsorption auf CaCO_3 zur Verwendung kommen. Es ist zweckmäßig, die gesamten Reagenzien in einer Blindprobe zu prüfen, wie in den Vorschriften II und III angegeben ist; der dabei festgestellte Bleigehalt R wird in Abzug gebracht. Falls sich die Korrektur R relativ hoch zeigt, ist es angebracht, die Reagenzien nach der Vorschrift I getrennt zu prüfen und das zu viel Blei oder Kupfer haltende Reagens zu ersetzen.

Zu dieser getrennten Prüfung sei nunmehr folgendes bemerkt. Wir bereiteten dabei drei Vergleichslösungen mit 0, bzw. 5, bzw. 10 γ Blei. Durch zweckmäßige Abänderung der Reagensmengen ist die Prüfung meistens leicht durchzuführen. Salzsäure wird zuerst zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einigen Tropfen der Säure gelöst. Die Natronlauge wird mit der geprüften Salzsäure neutralisiert. Das Calciumcarbonat wird in der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst. Zur Blei- und

Kupferbestimmung in den drei betreffenden Reagenzien werden die Salzsäure, Persulfatlösung und Hydrazinchlorid nach der Vorschrift III getrennt untersucht (Persulfat durch Kochen zersetzen!).

Zur Orientierung erwähnen wir einige Bestimmungen: In 50 *ccm* 4 n-Salzsäure $< 2 \gamma$ Pb. In Salzsäure Kahlbaum also $< 70 \gamma$ Pb/kg. In 25 *ccm* 4 n-Natronlauge (– 25 *ccm* 4 n-Salzsäure) $< 2 \gamma$ Pb. In NaOH Merck Nr. 6494 also $< 500 \gamma$ Pb/kg. Im NaOH Merck pur. wiesen wir 2000 γ Pb/kg nach. In 0,5 g Kaliumcyanid $< 2 \gamma$ Pb. In 1 g von verschiedenen CaCO_3 -Präparaten wiesen wir die folgenden Mengen Blei – Kupfer nach: CaCO_3 -Kahlbaum 33 γ , CaCO_3 leviss. p. a. 24 γ , CaCO_3 praec. p. a. Schuchardt 67 γ , CaCO_3 praec. p. a. zur Silicat-analyse Schuchardt 9 γ . Leider haben wir keine Erfahrung über die adsorptiven Eigenschaften des letztgenannten Präparats.

Probenahme und Vorbehandlung des Wassers.

Oft wird die Bleibestimmung in Wasser zur Beurteilung seiner Angreifbarkeit gegen Blei ausgeführt. Man läßt dann das Wasser einige Zeit durchströmen und schließt sodann alle Hähne, auch den Haupthahn ab. Ungefähr 9–12 Stunden später wird das im verdächtigen Teil der Leitungen stehende Wasser zur Untersuchung abgelassen.

Die zu untersuchende Wasserprobe kann man eine unbeschränkte Zeit lang aufbewahren. Unmittelbar vor der Untersuchung wird die Flasche in einen Kolben ausgegossen; nun läßt man 4 n-Salzsäure längs der Wandung der Flasche fließen, damit ein etwaiger bleihaltiger Niederschlag [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] sich löst; man nimmt für a Liter ausgegossenes Wasser $a \times 5 \text{ ccm}$ 4 n-Salzsäure. Nach 15 Minuten gießt man das Wasser in die Flasche zurück und mischt. Für die weitere Untersuchung wähle man eine der drei Arbeitsvorschriften.

Arbeitsvorschrift I.

Das zu untersuchende Wasser enthält $< 10 \text{ mg}$ Eisen im Liter und ist nicht oder schwach von organischen Substanzen gefärbt. (Eigene Farbe von 100 *ccm* Wasser nicht stärker als von einer 10 γ Pb-haltenden Vergleichslösung).

Man gibt in ein Neßler-Rohr 80 *ccm* des zu untersuchenden Wassers, welche also 0,4 *ccm* 4 n-Salzsäure von der Vorbehandlung enthalten, und setzt der Reihe nach 4 Tropfen Cyanidlösung, 10 *ccm* Tartratlösung und 10 *ccm* ammoniakalische Ammonchloridlösung zu (also noch kein Sulfid) und mischt nach jedem Zusatz. Man bestimmt nun die Farbe B mittels einiger Vergleichslösungen. Diese werden bereitet, indem man in einige Neßler-Rohre aufsteigende Bleimengen (z. B. 0–5–10–15 γ Pb), abmißt und sodann 80 *ccm* bleifreies Wasser, 4 Tropfen Cyanidlösung, 10 *ccm* Tartratlösung, 10 *ccm* ammoniakalische Ammonchloridlösung und nach dem Mischen 2 Tropfen Sulfidlösung zusetzt. Die Vergleichslösung

mit 0 γ Pb darf nur sehr wenig Unterschied von der Farbe des destillierten Wassers zeigen.

Nummehr wird die Versuchslösung mit 2 Tropfen Sulfidlösung gemischt und die Farbe E bestimmt, nötigenfalls erst mittels einer orientierenden colorimetrischen Titration und dann mittels genauer Bestimmung mit einigen Vergleichslösungen. Zur Titration bringt man in einem Neßler-Rohr alle für eine Vergleichslösung benötigten Reagenzien (auch Sulfid) mit 30 *ccm* Wasser zusammen und titriert bei guter Mischung so viel verdünnte Bleistandardlösung (1 *ccm* = 2 γ Blei) hinzu, bis Farbegleichheit erreicht ist. Für die darauffolgende endgültige Bestimmung der Farbe E wird eine kleine Reihe von Vergleichslösungen wie obenbeschrieben bereitet und die Farbe E in einer neuen Menge des zu untersuchenden Wassers gebildet. Die Bleisulfidfarbe bleibt nämlich nur innerhalb 10 Minuten nach dem Sulfidzusatz genügend konstant.

Der Bleigehalt von 80 *ccm* Wasser ist $E - B \gamma \text{ Pb}$.

Arbeitsvorschrift II.

Das zu untersuchende Wasser enthält $< 10 \text{ mg}$ Eisen im Liter und ist durch organische Substanzen störend gelb gefärbt.

a) Oxydation organischer Substanzen¹⁾. Man mischt 100 *ccm* Trinkwasser, welche schon 0,5 *ccm* 4 n-Salzsäure von der Vorbehandlung enthalten, mit 5 *ccm* Persulfatlösung in einem Erlenmeyerkolben von 200 *ccm* und kocht bis auf die Hälfte ein. Man läßt bis auf ungefähr 50° C abkühlen, fügt 4 Tropfen Cyanidlösung und 10 *ccm* Tartratlösung zu und mischt. Wenn die Flüssigkeit klar ist (innerhalb einiger Minuten), werden 10 *ccm* ammoniakalische Ammonchloridlösung zugesetzt. Dann wird abgekühlt und mit Wasser in ein Neßler-Rohr bis auf 100 *ccm* übergespült; darauf wird nach c) weiter verfahren.

b) Filtration. Wenn die Flüssigkeit einen Niederschlag enthält, so wird sie durch Filtrierpapier (mittelfein zur quantitativen Analyse) in ein Neßler-Rohr filtriert. Das Filter wird mit 3 $\times$ 5 *ccm* von mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf 90 *ccm* aufgefüllt und mit 10 *ccm* ammoniakalischer Ammonchloridlösung versetzt.

c) Colorimetrische Bestimmung. Man bestimmt nun die Farben B und E der Testlösung und der Blindprobe nach Arbeitsvorschrift I. Wenn wir den in der Blindprobe gefundenen Bleigehalt der Reagenzien R nennen, ist der Bleigehalt von 100 *ccm* Trinkwasser $E - B - R$.

¹⁾ Bei den Vorschriften II und III wird zugleich mit dem Trinkwasser auch ein Blindversuch mit 100 *ccm* bleifreiem Wasser und denselben Reagenzmengen ausgeführt.

Arbeitsvorschrift III.

Colorimetrische Bestimmung nach Anreicherung mittels Adsorption auf CaCO_3 . Geeignet für alle in der Praxis vorkommenden Gewässer, auch für sehr eisenreiche ($> 10 \text{ mg Fe/l}$).

Anreicherung¹⁾. Man gibt 1 l des zu untersuchenden Wassers (oder eine kleinere Menge, in der man 50—100 γ Blei erwartet), welches von der Vorbehandlung Salzsäure enthält, in einen Erlenmeyerkolben und versetzt mit 5 *ccm* Cyanidlösung und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Unter sorgfältigem Umschütteln tropft man 4 n-Natronlauge bis zu sehr schwacher, aber bleibender alkalischer Reaktion zu. Dann schüttelt man 500 *mg* CaCO_3 ein und schüttelt die Flüssigkeit während 1 Stunde dann und wann. Darauf läßt man absitzen, aber nicht länger als wenige Stunden.

Man dekantiert nunmehr durch einen Büchnertrichter von 5 *cm* Durchmesser (Filtrierpapier mittelfein zur quantitativen Analyse) und wäscht das Calciumcarbonat in dem Kolben und auf dem Filter 4mal mit je 25 *ccm* Wasser, welches ein wenig NaHCO_3 enthält, aus. Filtrat und Waschflüssigkeit werden weggegossen. Man setzt nunmehr den Büchnertrichter auf ein weites Reagensrohr mit Seitentubus oder man stellt ein weites Reagensrohr in den Absaugkolben zum Auffangen der Filtrate. Nun löst man das Calciumcarbonat in einem siedenden Gemisch von 5 *ccm* 4 n-Salzsäure und etwa 40 *ccm* Wasser. Man gießt dieses in etwa vier Portionen in den Kolben und aus diesem wieder auf das Filter, wodurch sich alles Calciumcarbonat (mit etwaigem Ferrihydroxyd) löst. Die Lösung bringt man in einen Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* und spült Kolben, Filter und Reagensrohr nach bis zu einem Gesamtvolumen von 150 *ccm*.

Entfernung von organischer Substanz und Ferri-Ionen.

Die Flüssigkeit wird mit 5 *ccm* Persulfatlösung versetzt und in ungefähr 20 Minuten bis auf 80—90 *ccm* vorsichtig eingekocht (Kochstab). Dann setzt man 100 *mg* Hydrazinchlorid zu und erhitzt noch etwa 5 Minuten zum Sieden bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in ein Neßler-Rohr bis auf ein Volumen von 90 *ccm* übergespült. In seltenen Fällen enthält sie aber einen Niederschlag, der mittels Filtration durch Filtrierpapier (mittelfein zur quantitativen Analyse) beseitigt wird.

Colorimetrische Bestimmung. Man bestimmt die Farbe B der Testlösung mittels einiger Vergleichslösungen. Diese erhält man, indem man 0, 5 und 10 γ Blei in drei Neßler-Rohre gibt und je mit 90 *ccm* Wasser und einem zuvor bereiteten Gemisch von 10 *ccm* Ammonchlorid-Acetatlösung und 2 Tropfen Sulfidlösung versetzt. Die Vergleichslösung

¹⁾ Bei den Vorschriften II und III wird zugleich mit dem Trinkwasser auch ein Blindversuch mit 100 *ccm* bleifreiem Wasser und denselben Reagensmengen ausgeführt.

mit 0 γ Pb darf nur sehr wenig Unterschied gegenüber der Farbe destillierten Wassers zeigen.

Dann wird die Versuchslösung mit einem zuvor bereiteten Gemisch von 10 *ccm* Ammonchlorid-acetatlösung und 2 Tropfen Sulfidlösung gemischt (Mischung nicht mehr sauer auf Kongopapier!, sonst noch weiter mit Ammonchlorid-acetatlösung puffern) und die Farbe E bestimmt, nötigenfalls erst mittels einer orientierenden colorimetrischen Titration und dann mittels genauer Bestimmung mit einigen Vergleichslösungen. Zur Titration gibt man in ein Neßler-Rohr 10 *ccm* Ammonchlorid-acetatlösung, 2 Tropfen Sulfidlösung und 90 *ccm* Wasser und titriert bei guter Mischung so viel Bleistandardlösung (1 *ccm* = 100 γ Blei) hinzu, bis Farbgleichheit erreicht ist. Für die darauffolgende endgültige Bestimmung von E wird eine kleine entsprechende Reihe von Vergleichslösungen wie oben beschrieben bereitet. Die Bleisulfidfärbungen bleiben hier 1 bis 2 Stunden unverändert.

In derselben Weise bestimmt man die Farben B' und E' der Blindprobe; der Unterschied dieser Farben B'—E' = R ist der Bleigehalt der Reagenzien. Der Bleigehalt der untersuchten Menge Trinkwasser ist dann E—B—R.

Als Kontrolle gibt man nach der Bestimmung von E 10 *ccm* 4 n-Salzsäure in das Neßler-Rohr und mischt. Die Braunfärbung durch PbS verschwindet dann innerhalb einiger Minuten, während HgS, CuS und Bi₂S₃ ungelöst bleiben.

Einige Ergebnisse mit diesen drei Arbeitsvorschriften.

Die drei Vorschriften prüften wir an einigen Trinkwasserproben, die viel organische Substanzen und (oder) Eisen enthielten und denen neben Blei auch Kupfer, Eisen, Aluminium und Calcium zugesetzt wurden. Die folgende Tabelle zeigt einige wichtigere Bestimmungen in diesen Wasserproben.

Leitungswasser	Milligramme je Liter			Härte in D. H.
	Permanganat- verbrauch (alkal., unfiltriert)	Eisen	Mangan	
Wasser U	2	< 0,1	0	5,1
Wasser BZ	8	0,1	0,26	3,4
Wasser V ungereinigt	36	0,6	0,09	24,9
Wasser B gereinigt .	43	< 0,1	0,33	24,6
Wasser B ungereinigt	43	4,7	0,68	24,9
Wasser A	29	5,0	0,75	27,7
Wasser H U	16	0,7	0	8,1

Die Ergebnisse der Kontrollbestimmungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Methode und Material	Bleizusatz in γ	Andere Metallzusätze in <i>mg</i>	Gefundene γ $Pb = E - B - R$	Vom Bleizusatz wieder- gefunden
Vorschrift I.				
80 <i>ccm</i> Wasser U.	—	—	2 — 0 = 2	30
„ „ „	30	—	32 — 0 = 32	
„ „ „	—	1 Fe + 0,5 Cu + 5 Al	2 — 0 = 2	
„ „ „	30	1 Fe + 0,5 Cu + 5 Al	30 — 0 = 30	
Vorschrift II ohne Filtration.				
80 <i>ccm</i> Wasser B. Z.	—	—	5 — 4 = 1	31
„ „ „	30	—	36 — 4 = 32	
„ „ „	—	0,5 Cu + 5 Al	6 — 4 = 2	
„ „ „	30	0,5 Cu + 5 Al	35 — 4 = 31	
Vorschrift II ohne Filtration.				
Blindprobe Reagenzien	—	—	5 — 0 — 4 = 1	30
R = E — B = 4 — 0 = 4	30	—	40 — 5 — 4 = 31	
80 <i>ccm</i> Wasser V. ungereinigt	—	0,5 Fe + 0,5 Cu	8 — 4 — 4 = 0	
„ „ „	30	0,5 Fe + 0,5 Cu	43 — 5 — 4 = 34	
Blindprobe Reagenzien				
R = E — B = 3 — 0 = 3	—	—	12 — 0 — 3 = 9	28
100 <i>ccm</i> Wasser B. gereinigt	30	—	45 — 5 — 3 = 37	
„ „ „	—	0,5 Fe + 0,5 Cu + 5 Al	15 — 6 — 3 = 6	
„ „ „	30	0,5 Fe + 0,5 Cu + 5 Al	46 — 6 — 3 = 37	

Methodo und Material	Bleizusatz in γ	Andere Metallzusätze in $\alpha\alpha\gamma$	Gefundene γ Pb — Fe — B — R	Vom Bleizusatz wieder- gefunden
Vorschrift II mit Filtration.				
Blindprobe Reagenzien R = E — B = 2 — 0 = 2	—	—	5 — 5 — 2 = —2	
100 cem Wasser B. ungereinigt	30	—	37 — 5 — 2 = 30	32
„ „ „ „ „	—	0,5 Fe + 0,5 Cu + 5 Al	13 — 40 — 2 = 1	
„ „ „ „ „	30	0,5 Fe + 0,5 Cu + 5 Al	38 — 6 — 2 = 30	29
Blindprobe Reagenzien R = E — B = 2 — 0 = 2	—	—	9 — 8 — 2 = —1	
100 cem Wasser A. ungereinigt	30	—	37 — 7 — 2 = 28	29
„ „ „ „ „	—	0,5 Cu + 0,5 Fe + 5 Al	10 — 10 — 2 = —2	
„ „ „ „ „	30	0,5 Cu + 0,5 Fe + 5 Al	40 — 10 — 2 = 28	30
Vorschrift III.				
Blindprobe Reagenzien R = E — B = 15 — 0 = 15	—	—	15 — 0 — 15 = 0	
500 cem Wasser U.	50	—	68 — 0 — 15 = 53	53
„ „ „ „ „	—	10 Fe + 5 Cu + 30 Al	18 — 0 — 15 = 3	
„ „ „ „ „	50	10 Fe + 5 Cu + 30 Al	68 — 0 — 15 = 53	50
Blindprobe Reagenzien R = E — B = 16 — 0 = 16	—	—	18 — 0 — 16 = 2	
500 cem Wasser HU.	100	—	115 — 0 — 16 = 99	97
„ „ „ „ „	—	10 Fe + 5 Cu + 30 Al + 200 Cu	25 — 5 — 16 = 4	
„ „ „ „ „	100	10 Fe + 5 Cu + 30 Al + 200 Cu	118 — 0 — 16 = 102	98

Wie die Tabelle zeigt, weisen wir bei den Vorschriften I und II nur wenig Blei in den Reagenzien nach, nämlich 2—4 γ . Bei der Vorschrift III hingegen ist der Blindwert der Reagenzien bedeutend höher (15 und 16 γ Blei), weil man mehr Reagenzien verwendet und auch der Kupfergehalt von einigen Reagenzien mitreagiert.

Die Anfangsfarbe B ist immer niedrig, besonders bei der Vorschrift III. Die Bleizusätze (30, 40 oder 100 γ) wurden mit einem innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der colorimetrischen Ablesung liegenden Fehler zurückgefunden, er war nämlich bei 15 Bestimmungen 0 bis 3 und einmal 4 γ .

Zugefügtes Kupfer erhöht dieses Ergebnis nicht, auch nicht, wenn außerdem viel Al^{+++} oder Fe^{+++} anwesend ist.

Zusammenfassung.

Die colorimetrische Bestimmung von Bleispuren in Trinkwässern als Bleisulfid nach den bis jetzt bekannten Vorschriften wird durch Eisen, Mangan und organische Substanzen oft gestört. Obige Mitteilung enthält eine vergleichende Untersuchung von Methoden zur Beseitigung dieser Störungen. Auch die Haltbarkeit der bleisulfidhaltigen Vergleichslösungen und die Genauigkeit der colorimetrischen Titration wurden eingehend untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Prüfung der Reagenzien geschenkt. In Zusammenhang mit der dritten Vorschrift haben wir die Bleiadsorption auf $CaCO_3$ bei verschiedener Alkalität sowie die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in verdünnter Salzsäure studiert. Schließlich haben wir drei Vorschriften aufgestellt, welche sich teilweise auf die Schoorlschen Vorschriften stützen und unseres Erachtens in allen in der Praxis vorkommenden Fällen die Bleibestimmung ermöglichen.

Vorschrift I dient zur Bleibestimmung (100 γ und mehr je Liter) in humusarmen Gewässern. Sie wird in ammoniakalischer, cyanid- und tartrathaltiger Lösung ausgeführt. Vorschrift II ermöglicht die Bestimmung in von Humusstoffen gelb gefärbten Trinkwässern; man oxydiert diese mit Ammonpersulfat und verfährt weiter nach I. Vorschrift III beschreibt die selektive Trennung des Bleis von Kupfer durch Adsorption auf $CaCO_3$. Nach Behandlung mit Persulfat und mit Hydrazinchlorid wird die colorimetrische Bestimmung in essigsaurem Mittel durchgeführt. Diese letzte Vorschrift ist umständlicher, besitzt aber verschiedene Vorteile: sie ermöglicht die Bestimmung auch in sehr eisenreichen Wässern, ganz kleine Bleimengen (20—100 γ je Liter) lassen sich quantitativ messen, die Vergleichslösungen halten sich länger, die colorimetrische Titration ist genauer in essigsaurem Mittel und durch Salzsäurezusatz läßt sich kontrollieren, daß keine anderen Sulfide (HgS , CuS , Bi_2S_3) anwesend sind.

Methode der quantitativen Untersuchung des technischen α -Nitronaphthalins.

Von

B. P. Fedorow und A. A. Spryskow.

Aus dem Laboratorium für Farbstoffchemie des Chemisch-Technologischen Instituts zu Iwanowo.

[Eingegangen am 3. Juli 1935.]

Das beim direkten Nitrieren des Naphthalins entstehende α -Nitronaphthalin kann folgende Beimengungen enthalten: 1) Wasser, 2) Schwefelsäure mit Spuren von Salpetersäure, 3) mechanische Beimengungen (Sand, Kohle u. dergl. mehr), 4) Naphthalin, 5) 2, 4, 1-Dinitronaphthol mit anderen Naphtholen, 6) 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin, 7) β -Nitronaphthalin, 8) Harze.

Qualitativ wurde 2,4,1-Dinitronaphthol in technischem α -Nitronaphthalin zuerst durch T. Alexandroff und L. Stamm¹⁾ durch Extraktion mit Sodalösung nachgewiesen. W. Enz und F. Pfister²⁾ erhielten neben 2, 4,1-Dinitronaphthol ganz geringe Mengen Nitronaphthol mit einer Schmelztemperatur von 162–163°. F. Reverdin und E. Nölting³⁾ geben an, daß das durch Reduktion des α -Nitronaphthalins gewonnene α -Naphthylamin isomeres β -Naphthylamin enthält. Ähnliche Angaben macht auch A. Ladenburg⁴⁾. H. Fierz-David⁵⁾ weist ebenfalls auf die Bildung von β -Nitronaphthalin hin, wobei er bemerkt, daß die hohe Nitriertemperatur die Bildung von β -Isomeren begünstigt. W. Lenhold⁶⁾ gelang die Abscheidung von β -Naphthylamin aus der Reduktionsmasse des α -Naphthylamins. Der gleiche Verfasser⁷⁾ scheidet aus technischem α -Nitronaphthalin auch β -Nitronaphthalin aus.

Die quantitative Untersuchung des α -Nitronaphthalins wird dadurch erheblich erschwert, daß viele der obengenannten Beimengungen dem α -Nitronaphthalin ähnliche Eigenschaften aufweisen, ferner aber auch dadurch, daß die Mengen der einzelnen Begleitkörper ganz geringe sind. Daraus läßt sich wohl auch erklären, daß bisher in der Literatur nähere Angaben über die Lösung dieses Problems fehlen. Von allen Beimengungen des α -Nitronaphthalins wurde lediglich Nitronaphthol quantitativ bestimmt, worüber W. Enz und F. Pfister²⁾ berichten, die aus 1 kg rohen Nitronaphthalin 5,7 g rohes Nitronaphthol erhielten. Auf Grund der Erstarrungskurve von α - und β -Naphthylaminmischungen nehmen

¹⁾ Journ. f. chem. Ind. (russ.) Nr. 20, 1522 (1929). — ²⁾ Helv. Chimica Acta **13**, 194 (1930). — ³⁾ Sur la constitution de la naphthaline. Nr. 6, 55 (1888). — ⁴⁾ Handwörterbuch der Chemie, Artikel Naphthalin, S. 421 (1889). — ⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 421 T. (1923). — ⁶⁾ Journ. f. chem. Ind. (russ.) Nr. 11, 805 (1929). — ⁷⁾ Journ. f. d. Anilinfarben-Ind. (russ.) Nr. 3, 16 (1932).

I. Gubelmann und H. J. Weiland¹⁾ im technischen Naphthylamin 4,5% β -Isomeres an.

Wir haben einige Eigenschaften und Beziehungen der Bestandteile des technischen α -Nitronaphthalins untersucht und eine Methode zur quantitativen Bestimmung der obengenannten Beimengungen ausgearbeitet.

Experimenteller Teil.

Gewinnung reiner Präparate. Die Genauigkeit der Methode haben wir an künstlichen Gemischen chemisch reiner Produkte geprüft. Reines α -Nitronaphthalin, 1, 5- und 1, 8-Dinitronaphthalin wurden hierzu aus technischen Mono- und Dinitronaphthalinen durch fraktionierte Krystallisation gewonnen. β -Nitronaphthalin wurde nach J. Meisenheimer und Kl. Witte²⁾ aus β -Naphthylamin, 2, 4, 1-Dinitronaphthol durch Nitrierung von α -Naphthol hergestellt (Tab. I).

Tabelle I.

Gewonnene Produkte	Schmelztemperatur auf Grund der Literaturangaben °C.	Schmelztemperatur des gewonnenen Produktes °C.
α -Nitronaphthalin	61; 58; 56,5; 56	56,8
β -Nitronaphthalin	79	77,5
1,5-Dinitronaphthalin	215; 217,5	216,6
1,8-Dinitronaphthalin	172; 171—171,5	171,3
2,4,1-Dinitronaphthol	134—135; 138	137,3

Zur Bestimmung der Schmelztemperaturen diente ein Satz Normalthermometer der Firma Dr. Siebert und Kühn, Kassel, geprüft von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Die Bestimmungen wurden im Thieleschen Apparat vorgenommen. Die Schmelztemperaturen sind mit Korrekturen angegeben.

Über die Löslichkeit in Petroleumäther.

Wir haben beobachtet, daß Dinitronaphthaline im Gegensatz zu den Mononitroderivaten in Petroleumäther sehr schwer löslich sind. Die Löslichkeitsbestimmung wurde im Apparat von Br. Pawlewski³⁾ ausgeführt, der mit einem Rührer versehen wurde (Abb. 6, S. 30). In ein weites Probierglas d wird eine Probe des zu untersuchenden Produktes eingeführt; nach Zugabe von 8—15 ccm des Lösungsmittels wird ungefähr 1,5 Stunden bei konstanter Temperatur gerührt. Das Ende des gebogenen Röhrchens e

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **21**, 1239 (1929). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 4153, 4157 (1903). T. Sandmeyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 1494 (1887).

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 1040 (1899); vergl. diese Ztschrift. **41**, 499 (1902).

im Probierglas d wird leicht mit Watte verstopft. Nach Sättigung wird die Lösung durch Einblasen von Luft durch das auf den Kühler l aufgezogene Kautschukröhrchen k in den Kolben f gedrückt. Der Kolben f wird einerseits mit der Lösung und andererseits mit dem Rückstand nach Verdampfung des Petroleumäthers gewogen. Die Temperatur im Thermostaten schwankt während der Versuchszeit um $\pm 0,1^{\circ}$. Durch eine Reihe von Versuchen haben wir festgestellt, daß zur Sättigung 1,5 Stunden genügen.

Tabelle II.

Löslichkeit bei 40° in Petroleumäther
vom Sdp. 45–55°.

	Löslich- keit	Mittel
α -Nitronaphthalin . .	$\left\{ \begin{array}{l} 8,71 \\ 8,66 \\ 8,63 \end{array} \right.$	8,67
β -Nitronaphthalin . .	$\left\{ \begin{array}{l} 4,15 \\ 4,14 \end{array} \right.$	4,15
1,5-Dinitronaphthalin	$\left\{ \begin{array}{l} 0,024 \\ 0,025 \\ 0,026 \end{array} \right.$	0,025
2,4,1-Dinitronaphthol .	$\left\{ \begin{array}{l} 0,147 \\ 0,149 \end{array} \right.$	0,148

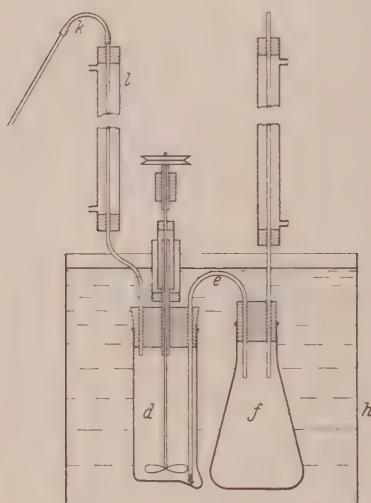


Abb. 6.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung sind in den Tabellen II und III angeführt und beziehen sich auf g Substanz in 100 g Lösung. Die Abb. 7 und 8 (S. 31) stellen die Löslichkeitskurven des α -Nitronaphthalins, bzw. 1,8-Dinitronaphthalins nach den Angaben der Tab. III dar.

Tabelle III.

Löslichkeit in Petroleumäther vom Sdp. 57–67°.

	0°	Mittel	10°	Mittel	20°	Mittel	30°	Mittel	40°	Mittel	50°	Mittel
Naphthalin	7,58											
	7,29	7,44										
α -Nitro- naphthalin	1,19	1,21	1,93	1,94	3,30	3,31	5,69	5,80	10,85	10,97	19,42	19,62
	1,23		1,94		3,32		5,90		11,09		19,83	
1,8-Dinitro- naphthalin					0,006	0,006	0,009	0,012	0,018	0,020	0,057	0,052
					0,006		0,014		0,022		0,047	

Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Mono- und Dinitro-derivate konnten wir künstliche Mischungen aus reinen Präparaten quantitativ trennen. Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. IV dargestellt.

Tabelle IV.

Nr. des Versuchs	Die Mischung besteht aus				Gesamtgewicht <i>g</i>	Summe $\alpha + \beta$ genommen <i>g</i>	Summe $\alpha + \beta$ gewonnen <i>g</i>	$\alpha + \beta$ genommen		Fehler %
	α -Nitronaphthalin	β -Nitronaphthalin	1,8-Dinitronaphthalin	1,5-Dinitronaphthalin				$\alpha + \beta$ genommen	$\alpha + \beta$ gewonnen	
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>				%	%	
1	0,8464	—	0,0338	—	0,8802	0,8464	0,8452	96,16	96,02	0,14
2	0,8891	—	0,0345	0,0372	0,9608	0,8891	0,8953	92,54	93,18	0,64
3	0,8984	0,0229	0,0926	0,0376	1,0515	0,9213	0,9219	87,62	87,67	0,05

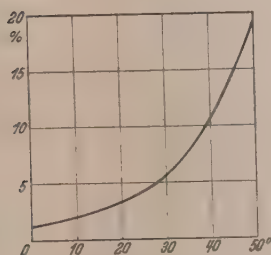


Abb. 7.

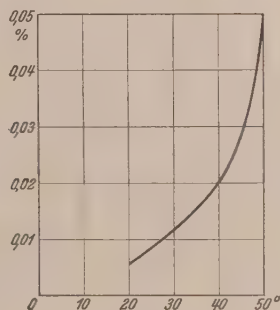


Abb. 8.

Bei diesen Versuchen wird die gesamte Mischung im Apparat von Pawlewski mit 15–20 *ccm* Petroleumäther bei 40° 15 Minuten lang behandelt und die Lösung in den Kolben f abgedrückt (Abb. 6). Der Rückstand im Probierglas wird mit 15 *ccm* Petroleumäther durch den Kühler hindurch ausgewaschen und diese Waschlösung gleichfalls in den Kolben f gedrückt. Hierauf wird der Petroläther verdampft und der Kolben f mit den Mononitroprodukten gewogen.

Die spektrophotometrische Bestimmung von α - und β -Nitronaphthalin.

Wir beobachteten Farbentreaktionen der Nitronaphthaline in organischen Lösungsmitteln (Aceton, Pyridin) in Gegenwart von Lauge und in konz. Schwefelsäure und haben eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von α - und β -Nitronaphthalin ausgearbeitet. Diese Methode wurde von uns durch eine Reihe von Versuchen an künstlich zusammengestellten Mischungen aus reinen Produkten geprüft; die

Resultate dieser Versuche sind in der Tab. V angegeben. Die Messungen wurden in zwei Gebieten des Spektrums bei einer Wellenlänge von 580 und 600 $m\mu$ vorgenommen.

Eine eingehendere Beschreibung dieser Methode haben wir in einem besonderen Aufsatz gegeben¹⁾.

Tabelle V.

Versuchs-Nr.	Mischung aus		Die Messung wurde vorgenommen nach Stdn.	Gefundene Menge des α -Isomeren			Fehler %
	α -	β -		$\lambda=580$	$\lambda=600$	Mittel	
	Nitronaphthalin %	Nitronaphthalin %		$m\mu$ %	$m\mu$ %	%	
1	60	40	24,5	60,0	59,2	59,6	0,4
2	90	10	1,0	90,5	89,8	90,15	0,15
3	90	10	25,5	89,4	90,6	90,0	0
4	95	5	30,0	94,3	95,8	95,05	0,05

Thermische Analyse der Mischungen von α - und β -Nitronaphthalin.

Wir haben die thermische Gleichgewichtskurve von Mischungen reiner Komponenten des α - und β -Nitronaphthalins nach der Auftau-Schmelz-Diagramm-Methode von H. Rheinboldt²⁾ untersucht.

Die Ergebnisse der Bestimmungen des Taupunktes und des Schmelzpunktes der Mischungen von α - und β -Nitronaphthalin sind in der Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

Gemisch		Taufpunkt ° C	Schmelzpunkt ° C	Gemisch		Taufpunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
% α -Nitronaphthalin	% β -Nitronaphthalin			% α -Nitronaphthalin	% β -Nitronaphthalin		
100	0	56,8	56,8	60	40	30,4	37,0
98	2	—	56,2	50	50	31,2	41,5
95,6	4,4	—	55,4	40	60	30,5	50,5
95	5	—	55,2	30	70	31,0	58,5
90	10	31,0	53,5	20	80	31,0	65,0
80	20	31,0	49,0	10	90	—	72,0
70	30	30,7	43,6	0	100	77,5	77,5

Die auf Grund dieser Daten konstruierte thermische Kurve (Abb. 9, S. 33) weist auf das Vorhandensein eines Eutektikums bei 31° hin, welches einem Gemisch aus 45% β -Nitronaphthalin und 55% α -Nitronaphthalin entspricht. Diese Kurve wurde von uns zur Bestimmung des β -Nitronaphthalins im technischen α -Nitronaphthalin benutzt.

¹⁾ Diese Ztschrift. **101**, 188 (1935). — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **111**, 242 (1925); vergl. auch diese Ztschrift. **73**, 459 (1928).

Das mit Hilfe der weiter unten beschriebenen Methode aus dem technischen α -Nitronaphthalin ausgeschiedene Gemisch von α - und β -Nitronaphthalin enthält geringe Mengen von Harzen, die entfernt werden müssen. Wir konnten diese Harze durch 1stündiges Erhitzen der Lösung des Gemisches in 20 cm Petroleumäther mit 4–5% gereinigter Tierkohle vollständig entfernen. Um den Einfluß einer solchen Behandlung auf das gegenseitige Verhältnis der Isomeren in der Mischung feststellen zu können, machten wir eine Reihe von Versuchen mit Gemischen aus reinen Komponenten (Tab. VII) und mit einem aus dem technischen α -Nitronaphthalin gewonnenen Gemisch (Tab. VIII).

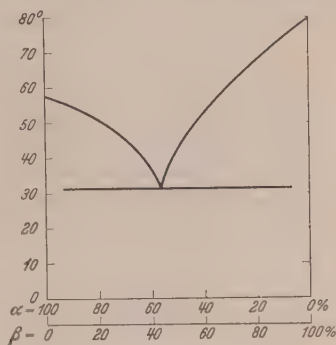


Abb. 9.

Tabelle VII.

Gemisch			Vor Behandlung mit Tierkohle		Nach Behandlung mit Tierkohle				
α	β	β	Schmelz- temperatur des Gemisches	aus der Wärme- kurve % des β - Isomeren	Schmelztemperatur des Gemisches			aus der Wärme- kurve % des β - Isomeren	
g	g	%	° C		1. Beh. ° C	2. Beh. ° C	3. Beh. ° C		
1,0592	0,0390	3,559	55,6	3,84	55,6	55,6	55,6	3,84	

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Behandlung mit Tierkohle keinen Einfluß auf das gegenseitige Verhältnis der Isomeren ausübt und daß der Fehler bei der Bestimmung des β -Isomeren in dem Gemisch auf eine falsche Bestimmung der Schmelztemperatur zurückzuführen ist.

Tabelle VIII.

Schmelzpunkt d. Gemisches d. α - und β -Isomeren a. techn. α -Nitronaphthalin	Schmelzpunkt nach Behandlung mit Tierkohle				Gefunden % des β -Isomeren	
	1. Beh.	2. Beh.	3. Beh.	4. Beh.	Aus der Wärmekurve	Spektrophotometer
° C	° C	° C	° C	° C		
54,1	54,3	54,8	54,8	54,8	6,1	5,3

Diese Tabelle zeigt, daß zwei bis drei Behandlungen mit Tierkohle genügen, um die Harze vollständig zu entfernen. Die Genauigkeit unserer Bestimmungen beträgt $\pm 0.1^0$, was nach der thermischen Kurve 0.33^0 , β -Nitronaphthalin entspricht.

Über die Ausscheidung von Nitronaphtholen.

Da Sodalösung einige im technischen α -Nitronaphthalin enthaltene Naphthole nicht extrahiert, prüften wir die Wirkung einer heißen 1–3%igen Lösung von Ätznatron auf Nitronaphthaline. Wir haben festgestellt, daß bei 2stündigem Kochen mit 3%iger Natronlauge alle Nitronaphthaline in lösliche Verbindungen übergehen, wie Tabelle IX zeigt.

Tabelle IX.

		1,8-Dinitro-naphthalin		1,5-Dinitro-naphthalin		α -Nitro-naphthalin	β -Nitro-naphthalin
		NaOH	Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOH
Angewendet							
Nitroprodukt	g	1,0	0,5	0,449	0,5	1,0	1,0
Verblieben							
Nitroprodukt	g	0,713	0,5	0,479	0,5	0,9894	0,9906
In der							
Lauge gelöst	g	0,287	kein	0,020	kein	0,0106	0,0094
In der							
Lauge gelöst	%	28,7	—	4,0	—	1,06	0,94

Da 1,8-Dinitronaphthalin leicht in alkalilösliche Produkte übergeht, mußten die Temperaturbedingungen gefunden werden, bei denen ein Angriff durch die Natronlauge noch nicht stattfindet.

Tabelle X.

	50° C	85–90° C	100° C
Genommen 1,8-Dinitronaphthalin g .	0,5	0,5	0,5
Dauer der Erhitzung	2 Stdn.	1,5 Stdn.	1,5 Stdn.
In der Lauge lösliche Produkte . . .	keine	Spuren	vorhanden

Die Extraktion der Nitronaphthole erfolgt daher am besten innerhalb der Temperaturgrenzen von 50–85°.

Die folgenden Versuche mit minderwertigem Nitronaphthalin zeigen, daß bei 70–75° eine 2stündige Behandlung mit einer 1%igen Ätznatronlösung genügt, um die Nitronaphthole praktisch restlos zu extrahieren.

Aus 20 g technischem α -Nitronaphthalin wurde an Nitronaphtholen extrahiert nach 1 Stunde 0,3528 g (1,460%); nach weiterer Einwirkung während 1 Stunde 0,240 g (0,120%); nach weiterer Einwirkung während 3 Stunden 0,0010 g (0,005%).

Zur Bestimmung des Naphthalins.

Zwecks Bestimmung des Naphthalins haben wir technisches Nitronaphthalin mit Dampf destilliert; hierbei geht gleichzeitig mit dem Naphthalin auch ein Teil des Nitronaphthalins in das Destillat über. Das Nitronaphthalin wird im Destillat reduziert; aus der sauren Lösung wird das reine Naphthalin neuerlich destilliert und gewogen.

Die mit dieser Methode an künstlichen Gemischen erhaltenen Werte (Tabelle XI) sind stets um 0,2% geringer als die wirklichen. Daher muß bei 20 g Nitronaphthalin die Berechnung nach der folgenden Formel vorgenommen werden:

$$\begin{aligned} \% \text{ Naphthalin} &= 5a + 0,2, \\ a &= \text{Gewicht des Naphthalins in g.} \end{aligned}$$

Diese Methode wird im folgenden genauer beschrieben.

Tabelle XI.

Nr. des Ver- suchs	Menge des <i>a</i> -Nitro- naphthalins	Menge des Naphthalins					Fehler in %
		Angewendet		Gewonnen			
		<i>g</i>	%	<i>g</i>	%	(5 <i>a</i> + 0,2) %	
1	20	0,2015	1,0	0,1625	0,81	1,01	+0,01
2	20	0,2006	1,0	0,1521	0,76	0,96	+0,04
3	20	0,2002	1,0	0,1500	0,75	0,95	—0,05
4	20	0,2019	1,0	0,1608	0,80	1,00	0,00
5	20	0,2001	1,0	0,1602	0,80	1,00	0,00
6	20	0,1008	0,5	0,0728	0,36	0,56	+0,06
7	20	0,1011	0,5	0,0666	0,33	0,53	+0,03

Systematische Analyse des technischen α -Nitronaphthalins.

1. Bestimmung des Wassers. Eine bis auf 0,01 g genau abgewogene Probe von 20 g des technischen Produktes wird gleichzeitig mit 80 ccm Toluol (Xylol) in den Kolben „a“ des Apparates (Abb. 10, S. 36) eingeführt und auf dem Drahtnetz erhitzt. Das Wasser destilliert mit dem Toluol und sammelt sich nach Kondensation im Kühler „b“ im unteren Teil des Apparates „c“, der mit Teilstrichen versehen ist. Die Anzahl der überdestillierten ccm Wasser geben, mit 5 multipliziert, den Wassergehalt in Prozenten.

2. Bestimmung der mechanischen Beimengungen. Eine zweite Probe von 20 g des Produktes wird in 50 *ccm* Toluol in einem kleinen Scheidetrichter gelöst, die sich absetzende Wasserschicht wird durch ein Glasfilter abgelassen. Die Toluollösung im Trichter wird 2mal mit 100 *ccm* Wasser geschüttelt und das Waschwasser durch das gleiche Filter filtriert. Das Filter mit dem Niederschlag wird getrocknet und gewogen. Das mit 5 multiplizierte Gewicht des Niederschlages in g ergibt den Prozentgehalt an Beimengungen.

3. Bestimmung des Säuregrades. Nach Bestimmung der mechanischen Beimengungen wird das Filtrat in einen 100 *ccm* Meßkolben übertragen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 25 *ccm* dieser Lösung werden abpipettiert und mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylrot titriert. Die mit 0,098 multiplizierte Zahl der *ccm* 0,1 n-Lauge ergibt den Prozentgehalt an Säure, bezogen auf Schwefelsäure.

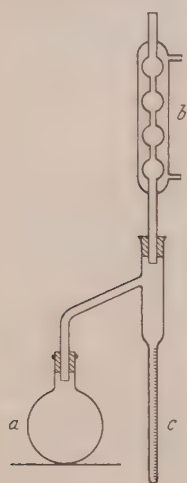


Abb. 10.

4. Bestimmung des Naphthalins. In einem Destillierkolben werden 20 g technisches α -Nitronaphthalin, 80 *ccm* Wasser und 3 *ccm* einer 30%igen Ätznatronlösung der Dampfdestillation unterworfen in der Weise, daß in 2 Stunden ungefähr 500 *ccm* Kondensat erhalten werden. Auf diese Weise werden praktisch das ganze Naphthalin und ungefähr 3 g Nitronaphthalin abgetrieben. Das überdestillierte Produkt wird gewaschen, abfiltriert, feucht gewogen und zusammen mit dem Filter sowie dem doppelten Gewicht granulierten Zinns und 5 *ccm* Eisessig in einen 200 *ccm*-Rundkolben gebracht. Der Kolben wird sofort evakuiert und für $\frac{1}{2}$ Stunde ins Wasserbad getaucht. Nach Erhitzung wird der Kolben mit 40 *ccm* Wasser und 3 *ccm* konz. Schwefelsäure auf-

gefüllt und das Naphthalin im Lauf von 1–2 Stunden mit Wasserdampf abdestilliert. Das Naphthalin wird durch ein gewogenes Filter filtriert, im Exsiccator über Chlorkalzium getrocknet und gewogen. Die Menge des Naphthalins wird nach der folgenden Formel bestimmt:

$$\% \text{ Naphthalin} = 5a + 0,2,$$

a = Gewicht des Naphthalins in g.

5. Bestimmung der Nitronaphthole. Eine weitere Probe von 20 g Produkt wird unter Rühren mit 200 *ccm* 1%iger Ätznatronlösung auf dem Wasserbad 2 Stunden bei 70–75° erhitzt. Nach Abkühlung unter dem Wasserhahn unter Schütteln wird das Nitronaphthalin abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, auf

ein Glasfilter filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme des Filters in g , multipliziert mit 5, ergibt den Prozentgehalt an Nitronaphtholen.

6. Bestimmung der Dinitronaphthaline und Harze. Das nach Ausscheidung der Nitronaphthole abfiltrierte Nitronaphthalin muß vorerst von Naphthalin befreit werden (falls in dem zu untersuchenden Muster kein Naphthalin gefunden wurde, unterbleibt dessen Entfernung); zu diesem Zweck wird es mit 80 *ccm* Wasser in einen Destillierkolben 2 Stunden mit Wasserdampf destilliert. Das abdestillierte Gemisch von Nitronaphthalin und Naphthalin wird abfiltriert und in einer offenen Porzellanschale 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei verflüchtigt sich das Naphthalin, während das Nitronaphthalin mit dem nicht destillierten Rückstand vereinigt wird; letzterer wird vorher abfiltriert und getrocknet. Von diesem Gemisch behandelt man ungefähr 2 *g* 30 Minuten lang im Apparat von Pawlewski bei 50° mit 18 *ccm* Petroleumäther, der nicht höher als 70° siedet. Nachdem die Lösung in den Kolben hinübergedrückt worden ist, wird der Rest mit 5 *ccm* durch den Kühler zugeführten Petroleumäthers gewaschen und mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Nach Verflüchtigung des Petroläthers bei 40° im Luftstrom wird der Rest gewogen. Gehalt an Dinitronaphthalinen und Harzen:

$$\frac{\text{Verlust} \cdot 100}{\text{Gewichtsportion}} = \% \text{-Gehalt der mechanischen Beimengung} = \% \text{ der}$$

Dinitronaphthaline und Harze.

7. Bestimmung der α - und β -Nitronaphthaline. Nach Ausscheidung der Dinitronaphthaline und Harze stellt der Rückstand die Summe der nahezu reinen α - und β -Nitronaphthaline dar. Zwecks Bestimmung des β -Isomeren muß er jedoch auch von den Spuren von Harzen vollkommen befreit werden, was durch Auskochen mit Äther unter Zusatz gereinigter Tierkohle erfolgt. Die Ätherlösung wird dann filtriert und verdampft. Der Gehalt an β -Nitronaphthalin wird nach dem Schmelzpunkt des Ätherrückstandes an Hand der oben angeführten thermischen Kurve (Abb 9, S. 33) bestimmt. Der nach der Kurve erhaltene Wert muß durch 100 dividiert und mit dem prozentualen Gehalt der $\alpha + \beta$ -Nitronaphthaline multipliziert werden.

Nach Reinigung mit Tierkohle kann das β -Nitronaphthalin auch auf spektrophotometrischem Weg in dem Gemisch bestimmt werden.

8. Der Gehalt an α -Nitronaphthalin wird aus der Differenz zwischen 100 und der Summe aller Beimengungen ermittelt.

Zum Schluß bringen wir in Tabelle XII (S. 38) die Analysen zweier technischer Produkte von α -Nitronaphthalin.

Der Gehalt an β -Nitronaphthalin entspricht dem Durchschnittswert

der Angaben, die aus der spektrophotometrischen und der thermischen Analyse gewonnen wurden (Tabelle VIII)

Tabelle XII.

	1. Operation				2. Operation			
	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel		1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel	
			Auf Rohprodukt	Auf Trockenprodukt			Auf Rohprodukt	Auf Trockenprodukt
	%	%	%	%	%	%	%	%
Wasser	17,3	—	17,3	—	13,3	—	13,3	—
Mech. Beimengungen	0,012	0,015	0,014	0,02	0,04	0,04	0,04	0,05
Säuren	1,19	1,21	1,20	1,45	0,75	0,73	0,74	0,90
Nitronaphthole	1,10	0,99	1,04	1,27	1,02	1,02	1,02	1,23
Naphthalin	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Dinitronaphthaline und Harze	0,32	0,47	0,40	0,48	0,53	0,48	0,51	0,62
β -Nitronaphthalin ..	4,56	4,56	4,56	5,52	4,81	4,81	4,81	5,54
α -Nitronaphthalin ..	75,52	75,46	75,49	91,26	79,55	79,62	79,59	91,66

Iwanowo, Chemisch-Technologisches Institut.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Colorimetrie. Eine neue hochbeständige Graulösung (Graulösung 1933) hat A. Thiel¹⁾ für die Verwendung bei der Absolutcolorimetrie entwickelt. Diese neue Graulösung ist vollkommener grau als die alte Graulösung. Die Maximalabweichung ihrer spezifischen Extinktion vom Sollwert 0,500 an den Meßpunkten des Absolutcolorimeters beträgt nur noch $\pm 1\%$. Sie wird fertig gemischt von der Firma E. Leitz, Wetzlar in den Handel gebracht. Eine zeitliche Grenze ihrer Haltbarkeit läßt sich trotz fast 1jähriger Beobachtung nicht erkennen, ebenso ist ihre Lichtempfindlichkeit außerordentlich gering, so daß ein Handvorrat unbedenklich wochenlang in einer farblosen Flasche im zerstreuten Tageslicht des Laboratoriums aufbewahrt werden kann. Nur vor Erwärmung ist die Lösung zu schützen.

Über die Beeinflussung des Fluoreszenzvermögens von Uranyl-Ionen durch Ionen verschiedenster Art haben J. Volmar

¹⁾ Chem. Fabrik **7**, 383 (1934).

und Mathis¹⁾ im Anschluß an ihre früheren Arbeiten²⁾ berichtet. Die Fluorescenz wird vor allem durch Chloride, Bromide, Jodide, Nitrite, Ferrocyanide, Arsen, Sulfide und Alkohol zum Verschwinden gebracht. Diese Tatsache ermöglicht es daher beispielsweise, Verunreinigungen in Präparaten zu erkennen, z. B. von freier Salzsäure oder Alkohol in Chloroform, von Chloriden in Acetaten oder von Nitriten oder Arsen in Schwefelsäure. Ferner läßt sie sich für quantitative Konzentrationsbestimmungen, z. B. von Chloriden, anwenden, indem die Abnahme des Fluorescenzvermögens einer Uranyl-nitratlösung nach Zugabe eines abgemessenen Volumens der zu untersuchenden Lösung bestimmt wird.

H. Brückner.

Destillation. Eine kontinuierlich arbeitende Apparatur für das Abdestillieren niedrig siedender Anteile aus Flüssigkeitsgemischen haben H. T. Rall und H. M. Smith³⁾ beschrieben. Diese beruht auf der Anwendung der isothermen Verdampfung eines heißen, dünnen Flüssigkeitsfilms bei einem Absolutdruck von 2–5 mm Q. S. in Gegenwart eines schwachen Stromes von Inertgas. Die zur Verdampfung erforderliche Wärme wird in dem Kolben A mittels einer Siedeflüssigkeit erzeugt, der Dampf gelangt durch das Steigrohr B in den Mantel des Kugelhühlers C, worauf das Kondensat nach A zurückfließt. Das abzudestillierende Flüssigkeitsgemisch wird durch Anschluß einer Pumpe bei S infolge des erzeugten Vakuums aus dem Kolben F unter Regelung der Strömungsgeschwindigkeit durch den Hahn I durch das Steigrohr H in den Entgaser und Schaumvernichter J geleitet, der einen Cylinder aus Gaze enthält. Daraufhin gelangt das Flüssigkeitsgemisch tropfenweise durch den Hahn K in das Innere des Kugelhühlers, dessen obere vier Kugeln mit Stahlkettengliedern gefüllt sind.

Der Ablauf des nicht verdampften Flüssigkeitsrestes wird in dem Kolben N gesammelt. Entgegengesetzt zu der Strömungsrichtung der

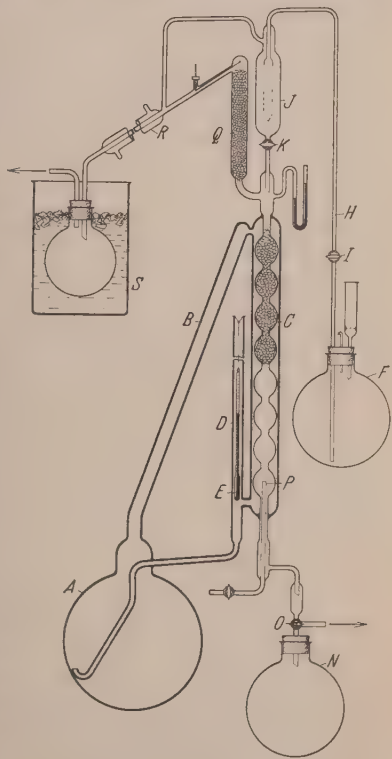


Abb. 11.

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1266 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 99, 123 (1934). — ³⁾ Ing. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 373 (1934).

Flüssigkeit wird ein bei P eintretender Strom von Inertgas durch C nach oben geleitet und führt die Dämpfe nach Passieren des Fraktionierturmes Q in den Kühler R, worauf das Kondensat in dem Kolben S gesammelt wird.

Anwendung hat das Gerät zum Abdestillieren des Leicht- und Mittels aus rohem Erdöl gefunden.

Das lästige Stoßen bei Vakuumdestillationen läßt sich nach einem Vorschlag von A. A. Morton¹⁾ durch Anschmelzen von Glaspulver an die Innenwand des Kolbens vermeiden. Zu diesem Zweck wird Geräteglas auf eine Korngröße unter 1,5 mm zerkleinert, der Glasgriß in den Kolben eingefüllt und der letztere so lange über einer Flamme unter ständigem Drehen erhitzt, bis nach Erweichung des Glases einzelne Teileben fest an der Wandung haften. Die Bedeckung der Kolbeninnenwandung soll ziemlich dick sein, Deformationen der Wandung des Kolbens können ferner durch Hineinblasen in den Kolben vermieden werden. Nach Durchführung einer Destillation muß der Kolben sorgfältig mit geeigneten Lösungsmitteln oder mit Säure gereinigt werden, worauf die Wirkung der Verhütung des Stoßens nicht beeinträchtigt wird.

Für die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck hat A. E. Bradfield²⁾ eine Kolonne folgender Art verwendet. Diese besteht aus einem Glasrohr von 40 cm Länge, in das zwecks Vergrößerung der Wandungsoberfläche in kurzen Abständen Einbuchtungen eingedrückt sind. Die Kolonne ist von einem Luftmantel umgeben. Mittels dieses Gerätes gelang es, ein Zweistoffgemisch, dessen Komponenten bei 100° 10 mm. bzw. 170° 10 mm. siedeten, vollkommen zu trennen, wobei jedoch der Luftmantel zwecks Verminderung der Wärmeabstrahlung auf 1 mm evakuiert werden mußte.

H. Brückner.

Kryoskopie. Für kryoskopische Bestimmungen unter Mischung der Lösung mit festem Lösungsmittel („Eis“) hat A. Banchetti³⁾ folgende theoretische Grundlagen veröffentlicht. Wenn T_0^0 den Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels und T^0 die kryoskopische Temperatur, d. h. den Schmelzpunkt der verdünnten Lösung bedeutet, können folgende verschiedene Fälle eintreten:

1. Eis von T_0^0 zugegeben zur Lösung von T^0 ,
2. Eis von $T_2^0 < T_0^0$ zugesetzt zur Lösung von $T_1^0 > T_0^0$,
3. Eis von T_0^0 zugesetzt zu Lösung + Eis von T^0 ,
4. Lösung von T_0^0 zugegeben zu Lösung + Eis von T^0 .

Allgemein ergibt sich daraus folgendes: Obwohl die zur Abkühlung der Lösung von T_0^0 auf T_0 erforderliche Eismenge an sich gering ist, muß zur sicheren Einhaltung der Gleichgewichtstemperatur dennoch ein Überschuß angewendet werden. Nur bei stark verdünnten Lösungen kann der Einfluß der durch das schmelzende Eis bewirkten Verdünnung vernachlässigt werden, bei 0,01 m.-Elektrolytlösungen beträgt darauf

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 384 (1934). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 54, 5 T (1935). — ³⁾ Gazz. chim. ital. 64, 222 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1494 (1934).]

der Fehler, auch wenn die Verdünnung nur zu $1-20/_{00}$ erfolgt, bereits 2×10^{-5} und mehr und muß daher berücksichtigt werden.

Nach der von K. Rast¹⁾ ausgearbeiteten Methode für mikrokryoskopische Messungen hat T. W. Jezierski²⁾ die kryoskopische Konstante des Retens bestimmt. In Abänderung des Rastsehen Verfahrens wurde dabei die im Campher geschmolzene Einwage in ein Röhrchen eingebracht, das unten zu einer kleinen Kugel erweitert war. Ferner wurde neben das die Schmelze enthaltende Röhrchen auf dem Thermometer ein zweites, reines Lösungsmittel enthaltendes Röhrchen angebracht und die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung oder -erniedrigung in der Nähe des Schmelzpunktes bestimmt. Der Schmelzpunkt des Retens wurde zu $100,5^{\circ}$, dessen molekulare Schmelzpunktserniedrigung zu $12,16^{\circ}$ bestimmt. Ferner wurde in Reten als Lösungsmittel das Molekulargewicht von Diphenyl, Acenaphthen, Phenanthren und Fluoren festgestellt.

H. Brückner.

Sedimentationsanalyse. Eine neue Art von Sedimentationsanalyse, bei der auf Strömungsfreiheit verzichtet und die mit den üblichen Zentrifugen, wie z. B. der Ecco-Super-Rapid mit 10000 Touren oder der Ecco-Ultima mit 15000 Touren durchgeführt werden kann, hat M. Schlesinger³⁾ beschrieben. Nach dieser Methode findet die Verfolgung des Sedimentationsvorganges nicht während des Zentrifugierens selbst statt, sondern erst nachher durch Probeentnahme und Analyse. Die Methode wurde vor allem zum Studium subvisibler Virusarten verwendet. Theoretisch beruht das Prinzip dieses Verfahrens darauf, daß in einer nicht erschütterungsfreien Zentrifuge sich über dem dichten Sediment stets eine homogene ungeschichtete Flüssigkeit befindet, so daß scheinbar der Großteil der Flüssigkeit ideal gerührt wird, die Bodenschicht jedoch vollständig ungestört bleibt. Unter dieser Annahme und der der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes kann dieser Sedimentationsvorgang rechnerisch erfaßt und die Teilchengröße monodisperser Suspensionen aus der Zeitabhängigkeit der Konzentrationen bestimmt werden. Die Dispersitätsverteilungskurve heterodisperser Suspensionen ist hierbei leicht festzustellen.

Noch besser kann die Voraussetzung der ungestörten Bodenschicht durch Bedecken des Bodens mit Filtermaterial, in dem sich das Sediment ablagert, verwirklicht werden. Die Fehlerquellen der Methode wirken sich derartig aus, daß die Ergebnisse zu niedrige Größenwerte vortäuschen. Die Prüfung erfolgte mit monodispersen Goldsolen von $5-56 \mu\mu$ Teilchendurchmesser. Während die Bodenform bei den gröberen Solen ohne Einfluß auf das Ergebnis ist, macht sich bei feinteiligeren Solen die Diffusion bereits etwas bemerkbar, deren Einfluß jedoch durch Filtrierpapier als Ablagerungsmaterial für das Sediment ausgeschaltet werden kann. Die Versuchsergebnisse sind von der Zentrifugierdauer und der

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **62**, 51, 52 (1923). — ²⁾ Roczniki Chem. **13**, 720 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2622 (1934). — ³⁾ Kolloid-Ztschrft. **67**, 135 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1495 (1934).

Schichthöhe unabhängig und stimmen mit den bei freier Sedimentation erhaltenen gut überein.

Über den Einfluß des sogenannten grundsätzlichen Fehlers der mechanischen Analyse nach dem Odénschen Prinzip haben M. Vendl und E. Szádeczky-Kardoss¹⁾ folgendes festgestellt: Der wichtigste Fehler bei der Korngrößenbestimmung nach S. Odén²⁾ beruht darauf, daß nicht diejenige Sedimentmenge auf die Wagschale fällt, die sich ursprünglich in dem Raume über der letzteren befindet. Versuche mit Quarzmehlsuspensionen ergaben, daß mit abnehmender Korngröße der Fehler zunimmt, bei Verwendung einer 0,3%igen Suspension mit 50–100 μ Teilchendurchmesser aber noch vernachlässigt werden kann. Die Abweichungen nehmen ferner auch mit steigender Konzentration der Suspensionen zu. Einzelheiten hierüber sind in der Originalarbeit einzusehen.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

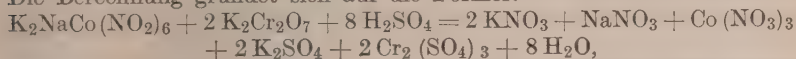
Von

W. Dehio. F. Neumüller.

Zur Bestimmung von Kalium in Gegenwart anderer Elemente benutzen K. L. Maljaroff und W. B. Matzkiewitsch³⁾ eine jodometrische Methode an Stelle der Permanganatmethode, da dieselbe geringere Schwierigkeiten bietet. Zur Fällung des Kaliums benutzen die Verfasser Natriumkobaltinitrit, setzen jedoch vor der Fällung der neutralen Lösung Essigsäure und Alkohol zu, da nur auf diese Weise eine gleichmäßige Krystallbildung erreicht werden kann. Zur Fällung versetzt man 20 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die etwa 5–50 *mg* Kalium enthalten soll und mit Lauge oder Salzsäure genau neutralisiert ist, mit 2 *ccm* gesättigter Natriumacetatlösung, 0,2 *ccm* Alkohol (99%ig) und 0,2 *ccm* Essigsäure (77%ig), mischt sorgfältig und setzt 4 *ccm* Natrium-Kobaltinitrit-Lösung⁴⁾ zu. Es empfiehlt sich, nach Zugabe des Reagenses nicht mit einem Glasstabe umzurühren, da der Niederschlag sonst zu feinkrystallinisch ausfällt. Man läßt über Nacht stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch einen Filtertiegel und wäscht den Niederschlag unter Dekantieren mit verdünntem Alkohol (1:4) aus. Dann bringt man den ausgewaschenen Tiegel in das Becherglas zum Niederschlag, dunstet den Alkohol im Wassertrockenschrank ab und gibt 25 *ccm* 0,1 *n*-Bichromatlösung, 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und so viel destilliertes Wasser hinzu, daß Niederschlag und Tiegel davon bedeckt sind. Man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und stellt es auf etwa 30 Minuten auf ein Wasserbad, bis alles gelöst ist. Hierauf spült man die Lösung in einen Titrationskolben,

¹⁾ Kolloid-Ztschrft. **67**, 229 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1495 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **55**, 214 (1916); **97**, 295 (1934). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 705 (1934). — ⁴⁾ Das Reagens stellt man durch Mischen einer Lösung von 25 *g* Kobaltnitrat in 140 *ccm* Wasser mit einer Lösung von 50 *g* Natriumnitrit in 50 *ccm* Wasser her und läßt diese Mischung nicht weniger als 24 Stunden vor der Filtration stehen. Beide Salze sind bei 100° zu trocknen.

verdünnt sie auf etwa 300 *ccm*, setzt 15 *ccm* Salzsäure (1:1) und 1 *g* Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke. Die Berechnung gründet sich auf die Formel:



nach welcher theoretisch $x = a \cdot T \cdot 0,13$ wäre, wobei a die Menge der für die Oxydation verbrauchten Menge *ccm* Bichromatlösung und T deren Faktor ist. Es ist jedoch besser, eine für genau 0,1 n-Bichromatlösung direkt zu gebrauchende empirische Formel anzuwenden, nach welcher $x = a \cdot 0,686$ wäre.

Auch ist es ratsam, zur Kaliumbestimmung das Filtrat der Kieselsäurefällung zu benutzen. Mit gutem Erfolg wurden die Versuche in Mischungen mit Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Cl^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} und SiO_3^{--} ausgeführt.

W. Dehio.

Eine schnelle colorimetrische Manganbestimmung in Gußeisen und Stahl läßt sich nach W. G. Funk¹⁾ bequem in der Weise ausführen, daß man 0,1 *g* der Probe und eben so viel eines Stahles von bekanntem Mangan-gehalt in Reagensgläsern mit 3 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) versetzt und durch Erwärmen im Wasserbad von 90—95° in Lösung bringt. Nach erfolgter Auflösung und Vertreibung der Stickoxyde kann man die Lösung zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs in Eggertz-Cylinder überführen; ist diese Bestimmung aber nicht erforderlich, so gibt man in jedes Reagensglas einige Krystalle (etwa 0,05 *g*) Silbernitrat, sowie 1 *ccm* Ammoniak (D 0,92) und etwa 0,2—0,3 *g* Ammonium- oder Kalumpersulfat, verdünnt die Lösungen auf 13—17 *ccm*, schüttelt gut um und stellt sie wieder in das heiße Wasserbad. Nach einer Viertelminute führt man dann die Lösungen in Eggertz-Cylinder über und colorimetriert, wobei etwa vorhandener Graphit nicht stört.

Zur Erleichterung der Berechnung verdünnt man die Lösung der Standardprobe auf soviel *ccm*, daß deren Anzahl, mit 3 oder 4 multipliziert, das Hundertfache des Prozentgehaltes an Mangan ergibt. Enthält die Standardprobe z. B. 0,55% Mn, so verdünnt man entweder auf $55/4 = 13,75$ *ccm* oder $55/3 = 18,3$ *ccm*. Hat man nun die Standardlösung auf 13,75 *ccm* verdünnt und zum Ausgleich der Färbung die zu untersuchende Lösung auf 16,5 *ccm*, so ist der Mn-Gehalt der letzteren $16,5 \cdot 4 = 66$ d. h. = 0,66% Mn.

Zwei Mikromethoden zur Manganbestimmung hat I. M. Korenman²⁾ ausgearbeitet, die beide ebenfalls auf der Oxydation von Mangan zu MnO_4^+ beruhen.

Die erste ist eine colorimetrische, die in der Weise ausgeführt wird, daß man bei Serienuntersuchungen in eine Reihe gleicher Reagensgläser, die bei 5 *ccm* eine Marke tragen, 1—2 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, 1 *ccm* 10%ige Ammonpersulfatlösung, 0,5 *ccm* 3 n-Salpetersäure und 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung gibt und dann zur Marke auffüllt, umschüttelt und alle Gläser gleichzeitig in ein kochendes Wasserbad stellt. Nach

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 698 (1934). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 699 (1934).

5 Minuten werden die Gläser in kaltem Wasser abgekühlt. Zum Vergleich beschickt man ein neues Glas mit 5 *ccm* Wasser. stellt das Glas mit der am schwächsten gefärbten Lösung daneben und gibt aus einer Mikrobürette tropfenweise 0,01—0,015 n-KMnO₄-Lösung in das mit Wasser beschickte Vergleichsglas bis zur Farbgleichheit. Bei Manganmengen unter 0,015 *mg* wendet man besser 0,001—0,0015 n-KMnO₄-Lösung zum Vergleich an. Aus der zugesetzten Menge der Permanganatlösung läßt sich leicht der Mangangehalt berechnen. Hat man z. B. 0,34 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung verbraucht, so sind davon in 5 *ccm* Wasser enthalten

$$\frac{0,34 \cdot 5}{5,34} = 0,318 \text{ ccm} = 0,3493 \text{ mg Mn.}$$

Bei dieser Bestimmung wirken allerdings verschiedene Metalle störend, so muß man bei Anwesenheit von viel Eisen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung einige Tropfen konz. Phosphorsäure und dann erst die Ammonpersulfat- und Silbernitratlösung zusetzen, doch läßt sich die Bestimmung noch ohne Phosphorsäurezusatz durchführen, wenn das Verhältnis Mn zu Fe nicht 1:90 übersteigt. Kobalt färbt die Lösung schon von sich aus rosa. Man muß daher der Vergleichslösung noch so viel einer Kobaltnitratlösung aus einer Capillare zugeben bis sie Farbgleichheit mit der zu untersuchenden Lösung besitzt. Ist Blei vorhanden, so fällt man dasselbe vorher mit Schwefelsäure, zentrifugiert den Niederschlag ab und prüft dann die bleifreie Lösung. Ebenso fällt man vorhandene Chloride vorher mit Silbernitrat und entfernt die Fällungen gleichfalls durch Abzentrifugieren. Bei einem 2—400fachen Überschuß von Chloriden gegenüber Mangan konnte noch 1/100 *mg* Mn mit einer Genauigkeit bis zu 3—4% bestimmt werden.

Die zweite Mikromethode ist eine maßanalytische und beruht auf der Titration des gebildeten Permanganats mit As₂O₃ bis zur Farblosigkeit oder bis zur hellgelben Färbung. Bei den Versuchen, bei welchen eine 0,01 n-As₂O₃-Lösung verwendet wurde, ergab sich, daß bei derselben eine Korrektur vorzunehmen ist, da stets mehr von ihr verbraucht wurde, als theoretisch erforderlich war. Der Mehrverbrauch betrug dabei 0,04 *ccm*, welche daher bei der Berechnung in Abzug zu bringen sind. Da 1 *ccm* der 0,01 n-As₂O₃-Lösung 0,2 *mg* Mn entsprechen, so würde beispielsweise bei einem Verbrauch von 0,26 *ccm* der 0,01 n-Lösung die Berechnung einfach lauten (0,26 — 0,04) · 0,2 = 0,044 *mg* Mn.

Bei dieser Bestimmung stört nur die Anwesenheit von Chrom und Kobalt. Ist Eisen zugegen, so setzt man der Lösung vor der Erwärmung einige Tropfen Phosphorsäure zu.

Beide Methoden geben nach den angeführten Tabellen gute und untereinander übereinstimmende Werte. Zur Kontrolle kann man daher zuerst die colorimetrische Bestimmung ausführen und darauf in derselben Probe auch die maßanalytische.

W. Dehio.

Eine potentiometrische Titration von Molybdän in Spezialstählen gibt B. A. Sosnowski¹⁾ an, die ebenso genaue Resultate wie die gravi-

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 696 (1934).

metrische Bestimmung ergibt, jedoch in bedeutend kürzerer Zeit auszuführen ist. Zu beachten ist dabei, daß die Temperatur 70–80° und die Flüssigkeitsmenge bei einem Gehalt von 50 Vol.-% freier Salzsäure (D 1,19) nicht mehr als 150 ccm betragen soll. Als Titrationsflüssigkeit dient dabei eine 0,025 n–0,02 n starke Lösung von Zinnchlorür (schwächere Lösungen geben einen undeutlichen Endausschlag).

Bei Chrommolybdänstählen löst man 2–4 g der Probe in 70–100 ccm Salzsäure (1:1), oxydiert durch Zugabe von Kaliumchlorat, vertreibt das Chlor durch Eindampfen und gießt die Lösung in dünnem Strahl unter Umschwenken in 500 ccm 15%iger Natronlauge, die sich in einem Meßkolben von 500 ccm befindet. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf und filtriert von dem Eisen- und Chromniederschlag ab. 250 ccm des Filtrats werden bis zur beginnenden Krystallisation eingengt, mit Salzsäure neutralisiert, dann noch mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Lösung 50 Vol.-% freie Salzsäure (D 1,19) enthält und bei 70–80° C unter Durchleiten von CO₂ mit der Zinnchlorürlösung titriert, indem man die letztere in kleinen Mengen zugibt. Nach jeder Zugabe des Reduktionsmittels stellt sich das Potential innerhalb von 0,5 Minuten wieder ein. Das Ende der Titration ist daran zu erkennen, daß sich das Potential 0,2 V nähert.

Bei Chrom-Vanadin-Molybdänstählen verfährt man wie oben gesagt, setzt jedoch der Lösung vor der Alkalisierung 2–3 g Ferrosulfat zu.
W. Dehio.

Eine Methode zur Bestimmung von Tellur in Kupferschlamm (Anodenschlamm) gibt M. J. Schubin¹⁾ an. Da die elektrolytische Abscheidung des Tellurs den Nachteil zeigte, daß dasselbe teilweise kolloidal ausfiel, so versuchte Schubin diese Methode durch eine maßanalytische zu ersetzen, indem er die Eigenschaft der tellurigen Säure, in saurer Lösung mit Jod zu reagieren, benutzte. Die Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4 \text{HJ} = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Te} + 4 \text{J}$. Um das Tellur aus dem Schlamm herauszulösen, muß man denselben mit Königswasser behandeln und die Lösung nachher mit konz. Salzsäure eindampfen, wobei, wie die Versuche zeigten, kein Verlust an Tellur eintritt. Die Trennung des Tellurs von Selen und Gold erreicht man durch Zusatz von Ferrosalzen, wobei das Tellur in Lösung bleibt.

Zur Ausführung der Analyse braucht man folgende Lösungen: 1. eine Lösung von Ferrosulfat (man löst 120 g reines Ferrosulfat in 3–400 ccm kaltem Wasser, fügt 10–15 ccm konz. Salzsäure hinzu, filtriert und füllt das Filtrat auf 500 ccm auf). Diese Lösung soll möglichst frisch sein und kurz vor dem Gebrauch hergestellt werden; 2. eine 0,05 n-Lösung von Thiosulfat, die man am besten gegen Kupfer einstellt, 1 Atom Te ist 4 Atomen Kupfer äquivalent, daher berechnen sich für einen Gew.-T. Cu

$$\frac{127,6}{63,54} = 0,5016 \text{ Gew.-T. Tellur.}$$

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 677 (1934).

Zur Ausführung der Analyse löst man eine genaue Einwage der fein zerkleinerten Probe in einer Mischung von konz. Salpetersäure (D 1.4) und konz. Salzsäure (D 1.19). Die zu bemessende Einwage und die Menge der Säure berechnen sich nach nachstehenden Tabellen:

	Gehalt an Te	Einwage		Einwage	Salpeter- säure <i>ccm</i>	Salzsäure <i>ccm</i>
	%	<i>g</i>		<i>g</i>		
1	0—0,2	5	1	5	20	40
2	0,2—1,0	2	2	2—1	10	20
3	1,0—3,0	1				

Die Lösung erwärmt man, bis der größte Teil der Flüssigkeit verdunstet ist, und gibt zum Konzentrat 25—30 *ccm* konz. Salzsäure, dampft weiter ein, aber nicht bis zur Trockne, setzt wieder Salzsäure zu und dampft wieder von neuem ein. Diese Operation wiederholt man, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Dann nimmt man den dickflüssigen Rückstand mit 35 *ccm* konz. Salzsäure auf, setzt 40—50 *ccm* Wasser hinzu und erwärmt die Mischung auf 70—80°. Ein dabei sich bildender Niederschlag braucht nicht beachtet zu werden. Man setzt zur Lösung 50 *ccm* der Ferrosulfatlösung hinzu, erwärmt bis zum Sieden und kocht im offenen Gefäß 10—15 Minuten lang, wobei sich alles Selen und Gold abscheidet, während das Tellur in Lösung bleibt. Hierauf verdünnt man die Lösung mit Wasser auf 180—200 *ccm*, läßt sie abkühlen und wartet bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Dann filtriert man in ein Becherglas von 750 *ccm*, spült 2mal mit kaltem Wasser nach und wäscht das Filter ebenso noch 3mal aus. Der ausgewaschene Niederschlag und das Filter können verworfen werden. Um sich von der vollständigen Selenabscheidung zu überzeugen, setzt man zum Filtrat 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19) hinzu, mischt gut durch, setzt 10 *ccm* der Ferrosulfatlösung hinzu und erwärmt wieder auf 70—80°. Dann verdünnt man auf 500—550 *ccm* und kühlt die Lösung ab. Man deckt das Becherglas mit einem Uhrglas zu und leitet einen schnellen Strom von schwefliger Säure (unter leichter Erwärmung) durch die Lösung: fällt innerhalb 40 Minuten kein Tellur aus, so setzt man noch 50 *ccm* Wasser hinzu und leitet die schweflige Säure noch 20 Minuten lang durch die Flüssigkeit, die man dabei bis zum Kochen erhitzt. Hat sich jetzt kein Tellur ausgeschieden, so ist solches nicht vorhanden. Andernfalls hört man mit dem Einleiten des Gases auf, entfernt die Flamme und läßt 1—1½ Stunden zugedeckt stehen. Die gut abgekühlte Lösung dekantiert man vom Niederschlag und filtriert, wobei darauf zu achten ist, daß das Filter stets mit der Flüssigkeit gefüllt ist. Das Becherglas spült man dann sofort mit 20—25 *ccm* kalter verdünnter Salzsäure (1:5) und darauf mit destilliertem Wasser aus, indem man den letzten Rest des Niederschlags auf das Filter bringt, wäscht ihn noch 5—7mal nach und stellt das Filtrat beiseite. Um sich von der Vollständigkeit der Ausfällung zu überzeugen, leitet man in dasselbe nochmals 30 Minuten lang unter ständigem Erwärmen schweflige Säure ein, wobei sich keine neue Fällung mehr zeigen darf. Den Niederschlag auf dem

Filter löst man in 30 *ccm* heißer verdünnter Salpetersäure (1:1) und wäscht noch so lange mit destilliertem Wasser nach, bis das Volumen des Filtrats 100–110 *ccm* beträgt. Dann gibt man zum Filtrat so viel 25%iges Ammoniak (12–13 *ccm*), daß die Lösung noch schwach sauer bleibt, und kocht dieselbe 10–15 Minuten, neutralisiert mit Ammoniak und fügt einen geringen Überschuß hinzu. Dann säuert man mit 10–12 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) an, kühlt gut ab und setzt eine Lösung von 2 g Kaliumjodid in 15–20 *ccm* Wasser sowie 3 *ccm* Stärkelösung hinzu und titriert sofort mit 0,05 n-Thiosulfatlösung bis zum Übergang der schwarzen Färbung in eine braune. Hierauf setzt man noch 5 *ccm* Stärkelösung zu und titriert vorsichtig unter ständigem Umrühren bis zum Übergang der braunen Farbe in eine hellgelbe. Auf Grund der angegebenen Gleichung läßt sich leicht der Tellurgehalt berechnen.

W. Dehio.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Carbonat-Ion gibt N. K. Toptschijewa¹⁾ zwei Wege an, und zwar einerseits die Titration einer gemessenen Menge Bleinitratlösung gegen Phenolrot und andererseits die Messung auf nephelometrischem Wege. Die Titration gegen Phenolrot läßt sich bei Lösungen, die nicht schwächer als 0,01 n sind, gut ausführen. Man gibt dazu 25 *ccm* einer genau gestellten Bleinitratlösung (der Gehalt an Bleinitrat = 0,5 m wird gravimetrisch als Sulfat bestimmt und die Lösung gegen eine gleichwertige Sodalösung gestellt) in einen Erlenmeyerkolben, gibt 5 Tropfen Phenolrot und etwa 0,1 g Natriumnitrat zu und erwärmt bis zum beginnenden Sieden. Dann titriert man die heiße Lösung mit der zu untersuchenden carbonathaltigen Lösung bis zum Umschlag von Gelb nach Rotorange, wobei die Temperatur der zu titrierenden Lösung bei Beendigung der Titration nicht weniger als 40–45° C betragen soll. Ist von der carbonathaltigen Lösung wenig vorhanden, so kann die Titration mit einer bekannten Sodalösung zu Ende geführt werden. Nach Beendigung der Titration gießt man die Lösung vom Niederschlag ab, gibt das gleiche Volumen Wasser und 5 Tropfen Phenolrot in den Kolben und titriert mit einer der Bleilösung äquivalenten Sodalösung bis zum Umschlag. Die dabei verbrauchte, geringe Menge Sodalösung muß von der ersten Titration in Abzug gebracht werden.

Zur nephelometrischen Bestimmung ganz geringer Mengen braucht man eine 0,001 n-Sodalösung als Standardlösung, dann eine 0,01 n-Bleinitratlösung (16,6 g Bleinitrat im l) und eine 0,1%ige Gelatinelösung. Als Nephelometer benutzt Toptschijewa einen mit schwarzem Papier ausgeklebten Holzkasten, dessen vordere Seite offen ist und in den durch den Deckel zwei Glasröhren mit flachem Boden von etwa 20 *cm* Höhe und 3 *cm* Weite gesteckt werden. Als Rührer enthält jedes Glasrohr einen Glasstab, dessen unteres Ende ösenförmig umgebogen ist. Zur Ausführung gibt man in beide Glasrohre je 4–5 *ccm* der 0,01 n-Bleinitratlösung, 1 *ccm* der 0,1%igen Gelatinelösung und füllt mit kohlensäurefreiem Wasser auf 50 *ccm* auf. Dann gibt man in das eine Glasrohr langsam und unter ständigem Umrühren eine genau ge-

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 702 (1934).

gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung (15–20 *ccm*) und darauf in das zweite Röhrchen die 0,001 n-Sodastandardlösung bis die Trübungen in beiden Röhren gleich sind. Wichtig dabei ist allerdings, daß auch die Volumina in beiden Röhren möglichst gleich gehalten werden. Der Fehler der nephelometrischen Methode betrug bei reinen Sodalösungen nach den ausgeführten Versuchen $\pm 5\%$ und bei der Titration gegen Phenolrot – 0,5 bis + 0,4%.

W. Dehio.

Eine vereinfachte nephelometrische Methode zur Bestimmung von SO_4 in sauren Auszügen haben L. W. Wladimirow, L. Lobanow und S. S. Borissowa¹⁾ ausgearbeitet, da die Bestimmung durch Wägung als Bariumsulfat zu lange dauert. Wichtig ist diese Bestimmung vor allem in der Extraktionssäure bei der Herstellung hochprozentiger Phosphate; da die Bestimmung zur Kontrolle des Extraktionsprozesses dient, so ist ihre schnelle Ausführung sehr erwünscht.

Zur Bestimmung hält man sich eine verdünnte Schwefelsäure (die etwa 0,02 n ist) vorrätig, die man durch Verdünnung von 0,5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu 1 l erhält. Den genauen Gehalt der Säure bestimmt man durch Titration mit Lauge und berechnet genau, wieviel *ccm* derselben man jeweils zur Herstellung einer Standardskala nach der folgenden Tabelle benötigt. Die Tabelle gestattet auch, aus dem Gehalt der Standardlösung an Schwefelsäure die Volumprocente in den zu untersuchenden sauren Auszügen abzulesen:

Nr.	Gew. % Schwefelsäure <i>g</i>	% SO_3 im sauren Auszuge Vol. %	Nr.	Gew. % Schwefelsäure <i>g</i>	% SO_3 im sauren Auszuge Vol. %
1	0,00280	2,24	10	0,00650	5,30
2	0,00300	2,45	11	0,00700	5,71
3	0,00325	2,65	12	0,00800	6,25
4	0,00350	2,86	13	0,00900	7,53
5	0,00400	3,26	14	0,0100	8,16
6	0,00450	3,67	15	0,0110	8,97
7	0,00500	4,08	16	0,0120	9,80
8	0,00550	4,49	17	0,0130	10,61
9	0,00600	4,90			

Zur Ausführung der Analyse gibt man zuerst von den Standardlösungen je 5 *ccm* in 17 gleiche Reagensgläser von 15 mm Weite und dazu tropfenweise je 1 *ccm* einer 2%igen Chlorbariumlösung, die in 100 *ccm* 0,75 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 0,25% Stärke (als Stabilisator) enthält.

Hierauf wägt man 10 *ccm* des zu untersuchenden Auszuges in einen 250 *ccm* Meßkolben, gibt 10–20 *ccm* 10%ige Salzsäure zu und füllt zur Marke auf. Nach gutem Durchmischen pipettiert man davon 5 *ccm* in einen 200 *ccm* Meßkolben, füllt auf und pipettiert von dieser Verdünnung

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 707 (1934).

5 cm in ein Reagensglas derselben Größe wie die der Standardreihe. Dann fügt man ebenfalls 1 cm der oben angegebenen Bariumchloridlösung hinzu, läßt 10–15 Minuten stehen und vergleicht die entstandene Trübung mit den Standardlösungen. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, zwei parallele Einwagen zu machen und von jeder zwei Bestimmungen auszuführen. Sind die Trübungen stärker als die Standardreihe sie zeigt, so ist die Einwage stärker zu verdünnen, andernfalls verdünnt man sie in geringerem Grade.

Die hergestellten Standardfällungen soll man nicht länger als 24 Stunden aufbewahren. Die Lösungen selbst kann man von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit den Fällungen reiner Schwefelsäurelösungen bekannten Gehalts kontrollieren.

W. Dehio.

Über die Schwefelbestimmung in Sulfid-Erzen und -Schlacken veröffentlichten J. J. Lurje¹⁾ und auch N. S. Krupenjo²⁾ die Resultate ihrer Arbeiten. In beiden Arbeiten werden die mit den verschiedensten Schmelzmitteln und nach verschiedenen Methoden ausgeführten Versuche besprochen und die Resultate tabellarisch zusammengestellt.

Lurje gibt der Methode von W. C. Ebaugh und C. B. Sprague³⁾ den Vorzug, die Krupenjo allerdings nicht angewendet hat, denn letzterer empfiehlt das Zusammenschmelzen mit einer Mischung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$ (1:1). Nach Lurje bietet aber die Methode nach Ebaugh und Sprague auch noch insofern einen Vorteil, als durch die Verwendung von Zinkoxyd das spätere Ausfällen der Kieselsäure vermieden wird. Nebenbei schlägt Lurje vor, einen Blindversuch in der Weise auszuführen, daß man zu der Mischung eine abgemessene Menge genau eingestellter n-Schwefelsäure zusetzt (etwa 25–35%) und die dabei gefundene Menge Schwefel vom Analysenwert in Abzug bringt, um auf diese Weise nicht nur die Verunreinigung der Reagenzien, sondern auch die etwa aus der Atmosphäre dazu gelangte Schwefelsäure aus dem Analysenwert auszuschalten.

W. Dehio.

Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung. Eine ausführliche Arbeit über die Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau und über die quantitative Bestimmung von Phosphat- neben Silicat- und Arsenat-Ionen in der Biologie haben Ernst Tschopp und Emilio Tschopp⁴⁾ veröffentlicht. Der Bericht gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil geben die Verfasser einen kurzen Überblick über die Geschichte und Methodik der gravimetrischen Phosphorsäurebestimmung. Die weiteren Ausführungen behandeln dann die zahlreichen colorimetrischen Methoden, insbesondere bei Anwesenheit von Silicat- und Arsenat-Ionen. Die in diesem Zusammenhang ausgeführten Versuche ergaben dann die im zweiten Teil der Arbeit beschriebenen Methoden.

Was die Fällungsmethoden anbetrifft, so sei hier vor allem das

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 686 (1934). – ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 693 (1934). ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **63**, 12 (1923). – ⁴⁾ Helv. Chimica Acta **15**, 793 (1932).

Verfahren von R. Woy¹⁾ erwähnt, das neben vielen anderen Modifikationen wohl am meisten Anwendung in der analytischen Chemie gefunden hat. Die colorimetrischen Methoden beruhen im Prinzip durchweg auf der Reduktion des gelben Phosphormolybdänkomplexes zu blau gefärbtem Molybdänoxyd, dem sogenannten Molybdänblau oder „Coeruleus“-Blau. Der Unterschied in den zahlreichen Methoden beruht lediglich in der Anwendung der verschiedensten Reduktionsmittel, die von maßgebendem Einfluß auf die Ergebnisse sind. Aus diesem Grunde haben sich die Verfasser auch eingehend mit diesem Problem befaßt und eine große Anzahl von Reduktionsmitteln auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Da auch Temperatur, Aciditätsgrad, Salzgehalt, Anwesenheit anderer Ionen die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen können, so wurde auch der Einfluß dieser Faktoren eingehend studiert. Es würde hier zu weit führen, alle die von den Verfassern untersuchten Reduktionsmittel aufzuzählen, in dieser Hinsicht muß auf das Original verwiesen werden. Das Ergebnis der Versuche kann jedoch dahin zusammengefaßt werden, daß sich aromatische Verbindungen am besten als Reduktionsmittel eignen, insbesondere solche, bei denen die NH_2 - und die OH -Gruppen in Parastellung zueinander stehen (Hydrochinon, p-Phenylendiamin, o-Methyl-p-phenylendiamin). Die maximale Reduktionswirkung geben nun Körper aus der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe, die eine oder mehrere OH - und NH_2 -Gruppen enthalten, jedoch muß dann je eine dieser genannten Gruppen in Parastellung sein (p-Aminophenol, 2,4-Diaminophenolhydrochlorid, p-Methylaminophenol-sulfat, m-Methyl-p-monomethyl-aminophenol-sulfat, p-Oxyphenylglycin). Es war nicht ganz einfach, aus den zahlreichen Präparaten dasjenige herauszufinden, das sich am besten zur Reduktion des Phosphormolybdänkomplexes eignet und auch mit den Heteropolysäuren von Arsenat- und Silicat-Ionen nur blau gefärbte Produkte von konstanter Zusammensetzung liefert. Berücksichtigt man jedoch noch den wirtschaftlichen Standpunkt, so dürfte sich ohne Zweifel das von den Verfassern empfohlene, billige und leicht erhältliche Monomethyl-p-aminophenol-sulfat als Reduktionsmittel am besten eignen. Bei Verwendung dieses Präparates spielen die Acidität und die Salzkonzentration der zu untersuchenden Lösung keine all zu große Rolle. Das Maximum der Farbenintensität wird nach Zusatz von Monomethyl-p-aminophenol-sulfat sofort erreicht und bleibt praktisch konstant, sofern im Reaktionsgemisch keine Abspaltung von Phosphat-Ionen aus organischen Verbindungen stattfindet. Ferner wurde experimentell festgestellt, daß sich 0,04 mg Phosphat-Ion neben 1 g Kochsalz, 1 g Ammoniumsulfat, 1 g Magnesiumsulfat, 1 g Calciumchlorid, 1 g Kaliumnitrat usw. einwandfrei bestimmen lassen. Ferro- (weniger als 40 mg Fe^{++} auf 0,04 mg P), Cupro-, Mangano-Ionen stören die Reaktion ebenfalls nicht, dagegen beeinflussen Ferri-Ionen die Intensität der Farbe. Bei Anwesenheit von Ferri-Ionen muß die zu prüfende Lösung vor der Zugabe von Molybdänsäure mit einer Natriumbisulfidlösung versetzt werden. Da Bisulfit auch die Bildung von Silico-, bzw. Arsenmolybdänsäure verhindert, so kann man auf diese

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 90, 165 (1932).

Weise bequem das Phosphat-Ion neben Silicat- und Arsenat-Ion quantitativ bestimmen. Soll jedoch umgekehrt Kieselsäure neben Phosphor- und Arsensäure bestimmt werden, so kann dies dadurch erreicht werden, daß man der Lösung Oxycarbonsäuren zusetzt. Allerdings dürfen diese Säuren (Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure usw.) nur in ganz bestimmten Mengen (Ammoniumoxalat nicht über 30 mg, Natriumcitrat und Weinsäure nicht über 50 mg) vorhanden sein. Ein etwaiger Überschuß muß mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zerstört werden. Die Verfasser weisen dann noch darauf hin, daß sowohl zu stark saure als auch alkalische Lösungen die blaue Färbung beeinträchtigen. Bei Neutralisation mit Alkalien muß berücksichtigt werden, daß diese aus Glasgefäßen sehr leicht Kieselsäure herauslösen. Brunnenwasser darf nie verwendet werden, da hier immer Silicat- und Phosphat-Ionen nachzuweisen sind. Die nun auf Grund der zahlreichen Vorarbeiten ausgearbeiteten Methoden haben die Verfasser wie folgt beschrieben:

Bestimmung des Phosphat-Ions neben löslichen Silicaten und Arsenat-Ionen.

Erforderliche Reagenzien:

1. Molybdänsäurelösung: 25 g reines, pulverisiertes Ammoniummolybdat werden in 500 ccm n-Schwefelsäure gelöst.

2. 0,2 g Monomethyl-p-aminophenol-sulfat werden in 100 ccm destilliertem Wasser mit 20 g Natriumbisulfat aufgelöst. Diese Lösung ist gut verschlossen lange haltbar.

3. Standard-Phosphatlösung: 4,3940 g im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes, fein pulverisiertes Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) werden in 1 l phosphatfreiem Wasser aufgelöst. 1 ccm dieser Stammlösung enthält genau 1,0 mg Phosphor als Phosphat-Ion. 10 ccm dieser Stammlösung werden wiederum mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. 10 ccm dieser Standardlösung enthalten dann 0,1 mg Phosphor. Bei Zusatz von etwa 1 g Solbrol (4-Oxybenzoesäuremethylester) zum Liter halten sich diese Lösungen unbeschränkt lange.

4. n-Schwefelsäure und 15%ige Trichloressigsäure, phosphatfrei. Prüfung: 5 ccm n-Schwefelsäure oder 5 ccm 15%ige Trichloressigsäure werden in einem Mikro-Kjeldahlkolben mit etwa 15 ccm destilliertem Wasser, 1 ccm 20%iger Natriumbisulfat-, 1 ccm Molybdänsäure- und 1 ccm Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-lösung versetzt und 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad versenkt. Normalerweise tritt in der Schwefelsäurelösung keine Blaufärbung auf, während dies bei der Trichloressigsäurelösung meistens der Fall ist, da hier immer Phosphat-Ionen vorhanden sind. Der Phosphatgehalt muß daher immer quantitativ bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

5. 10%ige Natrium- oder Kaliumhydroxyd- oder -carbonatlösung. Prüfung: 1 ccm wird mit 10 ccm destilliertem Wasser und 1 Tropfen Phenolphthalein als Indikator versetzt mit n-Schwefelsäure neutralisiert und wie unter 4 weiter behandelt. Kali- und Natronlaugen enthalten öfters Phosphat-Ionen, während Ammoniak und Alkalicarbonate meistens phosphatfrei sind.

6. 20%ige Natriumbisulfidlösung.

7. Reinstes 30%iges Wasserstoffperoxyd. Perhydrol Merck ist meistens phosphatfrei! Prüfung: 1 *ccm*, mit 2–3 *ccm* n-Schwefelsäure bis zum Auftreten von weißen Dämpfen erhitzt, soll nach Hinzufügen von etwa 20 *ccm* destilliertem Wasser, 2 *ccm* 20%iger Natriumbisulfid-, 1 *ccm* Molybdänsäure- und 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung in der Wärme keine Blaufärbung ergeben.

8. Mathisonreagens: 8 *g* Citronensäure werden in 100 *ccm* destilliertem Wasser gelöst: der heißen Lösung werden 4 *g* Magnesiumoxyd zugesetzt. Nach Abkühlung werden noch 80 *ccm* konz. Ammoniak (D 0,880) und 120 *ccm* destilliertes Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden wird filtriert.

9. Wagnersches Ammoniumcitratreagens¹⁾ (Merck).

Bestimmung des Phosphat-Ions in eiweißfreien Medien (Urin, Leitungswasser, Mineralwasser, Meteor- und Abwässer usw.). Wie bereits hervorgehoben, beeinträchtigen sowohl zu stark saure als auch zu stark alkalische Lösungen die Reaktion. Ferner müssen Oxalate, Citrate, Tartrate, Nitrite, Wasserstoffsuperoxyd usw. mit Kaliumpermanganat in der Wärme zerstört werden. Schwefelwasserstoff ist durch Kochen zu verjagen. Die zu untersuchende Flüssigkeit sollte etwa 0,05–0,2 *mg* P enthalten. Von Harn nimmt man etwa 1–4 *ccm*, den man 1:10 verdünnt. Von Leitungswasser, Meteor-Abwässer usw. verwendet man etwa 100 *ccm*, die man unter Zusatz von 2 *ccm* n-Schwefelsäure auf etwa 20 *ccm* einengt.

Analysengang. Die zu untersuchende, leicht saure Flüssigkeit wird in einem Mikro-Kjeldahlkolben mit Marke bei 25 *ccm* mit destilliertem Wasser versetzt, so daß das Volumen jetzt etwa 20 *ccm* beträgt. Nun fügt man 1 *ccm* 20%ige Natriumbisulfid-, dann 1 *ccm* Molybdänsäurelösung und 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Reagens hinzu. In einem zweiten Mikro-Kjeldahlkolben werden 10 *ccm* Standardlösung (0,1 *mg* P bei geringem P-Gehalt nur 5 *ccm*) mit etwa 10 *ccm* destilliertem Wasser, 1 *ccm* 20%iger Natriumbisulfid-, 1 *ccm* Molybdänsäure- und 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung versetzt. Gleichzeitig werden jetzt beide Kolben für 5 Minuten in ein auf 60° C erwärmtes Wasserbad versenkt, darauf in kaltes Wasser gestellt. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 25 *ccm* können die Lösungen im Colorimeter verglichen werden.

Berechnung: Wenn die angewendete absolute Flüssigkeitsmenge *a* ist, so ergibt sich daraus der Phosphorgehalt in 100 *ccm* nach folgender Formel:

$$X = \frac{S_0 \cdot z \cdot 100}{S_1 \cdot a} = \text{mg P in 100 ccm}$$

S_0 = Schichtdicke der Standardlösung in *mm*

S_1 = Schichtdicke der Versuchslösung in *mm*

z = *mg* P in der angewendeten Menge Standardlösung (0,1, bzw. 0,05 *mg*).

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 25, 278 (1886).

Bei der oben beschriebenen Ausführung üben Ferro-, Cupro-, Stannionen, Harnsäure, Guanidin, Kreatinin, Cystein, Sulfhydroxylverbindungen, SH-Gruppen, Traubenzucker usw. und viele Phenole keinen Einfluß auf die Endresultate aus, obwohl alle diese Körper auch die Phosphormolybdänsäure zu blau(-grünen) Produkten reduzieren.

Die Genauigkeit der Methode kann jedoch dadurch beeinträchtigt werden, daß Beimischungen die Proportionalität zwischen Konzentration und Intensität der Farbe beeinflussen. Diese Fehlerquelle kann dadurch beseitigt werden, daß man der zu untersuchenden Lösung 5 *ccm* Standardlösung hinzufügt. Die zugesetzte Menge Phosphat-Ion (0,05 *mg*) muß dann quantitativ wieder gefunden werden, was auch durch Beleganalysen nachgewiesen worden ist. Zur Auswertung der colorimetrischen Messungen bedient man sich der Beerschen Formel, die eine Beziehung zwischen der Konzentration der Licht absorbierenden Farbstofflösung und der Schichtdicke darstellt. Die obige Formel entspricht jedoch dann nicht mehr den tatsächlichen Verhältnissen, wenn das Konzentrationsverhältnis der Farbstofflösung mit bekanntem Phosphatgehalt zu der zu bestimmenden Lösung größer als 1 zu 2 ist. Tritt dieser Fall ein, so muß an Stelle der Beerschen Formel $c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2$ die abgeänderte Formel von Winkler $(c_1 - k) \cdot d_1 = (c_2 - k) \cdot d_2$ verwendet werden. Diese Formel enthält noch die Größe *k*, die besonders zu bestimmen ist. Dies geschieht durch Vergleich einer Lösung von bekanntem Farbstoffgehalt mit einer farbstofffreien Lösung, oder noch besser mit zwei Lösungen mit verschiedenem aber bekanntem Farbstoffgehalt (z. B. 0,1 *mg* P und 0,01 *mg* P). Da ferner c_1 und c_2 bekannte und d_1 und d_2 gemessene Größen sind, so ergibt sich der Faktor *k* durch eine einfache Umrechnung. (Die Verfasser fanden für den Faktor *k* Werte von 0,0027—0,0030.)

Bestimmung des Phosphat-Ions in eiweißhaltigen Medien. Will man die tatsächlich in biologischen Flüssigkeiten mineralisch vorhandene Phosphorsäure kennen lernen, so ist dies mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Der Grund ist darin zu suchen, daß das Phosphat-Ion in diesen Flüssigkeiten in den mannigfaltigsten Formen und Bindungen vorhanden ist. Die Verfasser geben nun einen kurzen Überblick der in eiweißhaltigen Medien vorhandenen Phosphorarten, der hier wie folgt wiedergegeben wird. Das Phosphat kommt in diesen Substanzen zum Teil frei als anorganisches Salz („wahres“ anorganisches Phosphat), zum Teil als leicht löslicher und diffusibler Ester vor. Die Summe beider wird auch als „säurelöslicher Phosphor“ bezeichnet, der Esterphosphor allein als „Restphosphor“. Die Summe des „wahren“ anorganischen Phosphates und des Phosphagenphosphates (Kreatinphosphorsäure) wird als „direkt bestimmbarer Phosphor“ bezeichnet. Wo die Kreatinphosphorsäure fehlt, ist der „direkt bestimmbare Phosphor“ identisch mit dem präformierten anorganischen Phosphat. Die „säureunlösliche Restphosphorsäure“ wird als Differenz der Gesamtphosphorsäure und der säurelöslichen Phosphorsäure ermittelt. Weitaus die Hauptmenge dieser säureunlöslichen Restphosphorsäure gehört — wenigstens beim Herzmuskel und bei den roten Muskeln — der Phosphatidfraktion zu. Der Restphosphor setzt sich

schließlich zusammen aus: Pyrophosphorsäure, Adenyl-pyrophosphorsäure, und den verschiedensten Estern, die jedoch nicht in allen biologischen Medien vorkommen.

Die Verfasser geben nun eine kurze Beschreibung der Arbeitsmethode zur Bestimmung des „wahren“ anorganischen Phosphates, des Phosphagens, des Pyrophosphates, des säurelöslichen Phosphors und der Gesamtphosphorsäure und verweisen im übrigen auf ihre ausführlichen Arbeiten¹⁾.

1. Bestimmung des „wahren“ anorganischen Phosphates: Das frisch entnommene Material wird sofort mit verdünntem Ammoniak und Wagnerschem Ammoniumcitricum-Reagens vermischt (mit reinstem Sand zerreiben), dann filtriert oder zentrifugiert. Ein aliquoter Teil des Filtrates oder Zentrifugates wird in einem engen Zentrifugenglas mit 2 *ccm* des Magnesiumcitrat-Reagenses von Mathison versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Phosphat-Ion fällt als Magnesiumammoniumphosphat aus. Dieser schwerlösliche Niederschlag wird zentrifugiert, dreimal mit 2°₀igem Ammoniak ausgewaschen, in 1 *ccm* n-Schwefelsäure gelöst und quantitativ mit destilliertem Wasser in einen Mikro-Kjeldahlkolben gespült. Nach Hinzufügen von 1 *ccm* 20°₀iger Natriumbisulfatlösung, 1 *ccm* Molybdänsäure- und 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Reagens kommt diese Versuchslösung zusammen mit der Standardlösung für 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad.

Die Trennung des „wahren“ anorganischen Phosphat-Ions von der Kreatinphosphorsäure beruht auf der von C. H. Fiske und Y. Subbarow²⁾ gemachten Beobachtung, daß das Calciumsalz der Kreatinphosphorsäure in Wasser löslich ist, während das Tricalciumphosphat, das Calciumphosphat der Adenosin-triphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure darin unlöslich sind. — In einem engen (graduierten) Zentrifugenröhrchen wird zu einer bestimmten Menge des zu untersuchenden, schwach alkalischen Fiske-Subbarowschen Extraktes 1 *ccm* einer 10°₀igen Lösung von Calciumchlorid in gesättigter Calciumhydroxyd-Lösung hinzugefügt; dann wird nach 15 Minuten scharf zentrifugiert. Im Rückstand befindet sich das „wahre“ anorganische Phosphat-Ion (gegebenenfalls noch andere Phosphorverbindungen: Adenyl-pyrophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, „Phytin Ciba“) gebunden an Calcium, während die überstehende Lösung die Kreatin-phosphorsäure und unter Umständen noch andere organische phosphorhaltige Körper gelöst enthält.

Will man den an das Phosphagen gebundenen Phosphor bestimmen, dann wird ein aliquoter Teil des von Phosphat-Ion freien Zentrifugates mittels Trichloressigsäure von den Eiweißkörpern befreit und das Filtrat, wie unter eiweißfreien Substanzen angegeben, weiterbehandelt. Allerdings darf nur bis auf 37° C erwärmt werden, da bei höheren Temperaturen auch die Hexoseester und das Glycerophosphat zerlegt werden und dadurch ein höherer Phosphorwert vorgetäuscht wird. Nachdem sich die blaue Farbe

¹⁾ Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 13, Lfg. 365, 395 (1931). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. 81, 629 (1929).

gebildet hat (5 Minuten) setzt man sowohl der Lösung als auch dem Standardpräparat 2 *ccm* einer 2%igen Natriumoxalatlösung hinzu. Dadurch wird die Bildung der Phosphormolybdänsäure aus dem Phosphat-Ion des sich sehr langsam zersetzenden Glycerophosphates usw. verhindert.

2. Bestimmung des Pyrophosphates (Adenyl-pyrophosphorsäure, Adenosintriphsphat).

Ein aliquoter Teil des Trichloressigsäurefiltrates wird in einem Mikro-Kjeldahlkolben mit der gleichen Menge n-Schwefelsäure vermischt und genau 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad versenkt. Nach Zugabe von 1 *ccm* Natriumbisulfat, 1 *ccm* Molybdänsäure, 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung wartet man 5 Minuten und füllt sodann auf 25 *ccm* auf. Ein Zusatz von 2 *ccm* 2%iger Natriumoxalatlösung stabilisiert auch hier die blaue Farbe.

Die Berechnung des Pyrophosphatphosphors ergibt sich auf Grund einer Differenzbestimmung, indem man den Gehalt an „direkt bestimmbar“ Phosphor des Trichloressigsäurefiltrates, der die Summe des „wahren“ anorganischen Phosphates und des Phosphagenphosphates angibt, vom Phosphorgehalt des nach 15 Minuten langer Hydrolyse in verdünnter Säure erhaltenen Wertes abzieht.

Die Adenyl-pyrophosphorsäure bildet ferner in Wasser schwer lösliche Blei-, Quecksilber- und Bariumsalze.

3. Bestimmung des säurelöslichen Phosphors.

Um einen Verlust an Phosphor, wie er bei längerer Erhitzung mit konz. Schwefelsäure bei der „offenen“ Veraschung auftreten kann, zu verhindern, wird die zur Bestimmung nötige Menge des Trichloressigsäurefiltrates (1–2 *ccm*) in einem Mikro-Kjeldahlkolben sehr sorgfältig mit 2–5 *ccm* n-Schwefelsäure unter Hinzufügen von wenigen Tropfen phosphatfreier Wasserstoffperoxyd-Lösung feucht verascht. Das Gemisch wird so lange erwärmt, bis weiße, stechend riechende Dämpfe von Schwefeltrioxyd entweichen. Ist die im Glas befindliche Schwefelsäure noch braun gefärbt, oder trat Verkohlungen ein, so werden einige Tropfen (5–10) Wasserstoffperoxyd-Lösung zur noch heißen Lösung gegeben. Es erfolgt sofortige Aufhellung. Dieser Prozeß muß so lange wiederholt werden, bis die Schwefelsäure nach erneutem Erhitzen farblos bleibt. Um das etwa gebildete Metaphosphat in Orthophosphat überzuführen, werden etwa 10 *ccm* destilliertes Wasser zur völlig klaren Schwefelsäure hinzugegeben und bis auf etwa 3 *ccm* wiederum abdestilliert. Nach Zusatz von etwa 10 *ccm* phosphatfreiem Wasser, 1 *ccm* Natriumbisulfat-, 1 *ccm* Molybdänsäure-, 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung kommt das Reaktionsgemisch für 5 Minuten in ein auf 60° C erwärmtes Wasserbad.

Die säurelösliche Restphosphorsäure wird als Differenz der säurelöslichen Phosphorsäure und der direkt bestimmbaren Phosphorsäure des Trichloressigsäurefiltrates ermittelt. Sie setzt sich zusammen aus: Pyrophosphat, Adenyl-pyrophosphorsäure, Glycerin-phosphorsäure, Hexoseestern usw., doch sind diese nicht immer zusammen anzutreffen.

4. Bestimmung der Gesamtposphorsäure.

Die zur Bestimmung nötige Menge Organe, wird, wie bereits oben angegeben, mit 5 *ccm* n-Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd verascht. Dafür eignet sich besonders der von E. Tschopp¹⁾ konstruierte, geschlossene Apparat, der jegliche Verluste ausschließt. Nach Überführung des Metaphosphates in Orthophosphat (siehe oben!) gibt man wiederum 1 *ccm* Natriumbisulfit-, 1 *ccm* Molybdänsäure- und 1 *ccm* Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung hinzu, erwärmt 5 Minuten auf 60° C und vergleicht im Colorimeter mit einer gleichbehandelten Standardlösung.

Die säureunlösliche Restphosphorsäure wird als Differenz der Gesamtposphorsäure und der säurelöslichen Phosphorsäure ermittelt. Die Verfasser haben durch zahlreiche Zahlen- und Analysenmaterial die Brauchbarkeit ihrer Methoden nachgewiesen. Zum Schluß sei dann noch auf die ausführlichen Literaturangaben hingewiesen, die ein eingehendes Studium dieses Problem es ermöglichen.

Ein Beitrag zur Methodik der colorimetrischen Phosphorsäurebestimmung unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungsmethode nach O. Arrhenius²⁾ stammt von H. Riehm³⁾. Die vom Verfasser ausgeführten Versuche hatten vor allen den Zweck, den Einfluß der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Methode von O. Arrhenius²⁾ festzustellen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei einem Vergleich zwischen der gravimetrischen Methode nach N. v. Lorenz und der colorimetrischen nach A. Němec⁴⁾ einerseits und der Methode Arrhenius andererseits nicht immer gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Während bei den erstgenannten Methoden eine Zerstörung der Citronensäure sich als notwendig erwies, gestattet die Methode Arrhenius eine direkte Verwendung des Citronensäure-Auszuges, so daß sich diese Arbeitsweise ganz besonders für Massenuntersuchungen eignet.

Da nun beim Behandeln des Bodens mit Citronensäure auch Kieselsäure mit ausgezogen wird und diese wiederum mit Molybdänsäure Heteropolysäuren bildet, die die eigentliche Phosphorsäurereaktion stark beeinträchtigen, so kommt es bei einer Analyse vor allem darauf an, zu vermeiden, daß die Kieselsäure mit der Molybdänsäure in Reaktion tritt. Aus verschiedenen Arbeiten ist bereits bekannt, daß dies um so weniger der Fall ist

1. je mehr Schwefelsäure bei der Reaktion anwesend ist,
2. je niedriger die Temperatur während der Reaktion ist,
3. je weniger Molybdänsäure und
4. je mehr Weinsäure bei der Reaktion anwesend ist.

¹⁾ Biochem. Ztschrft. **203**, 267 (1928); vergl. diese Ztschrft. **87**, 318 (1932). E. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 13, S. 377 (1931). — ²⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 14**, 185 (1929); vergl. diese Ztschrft. **101**, 150 (1935). — ³⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 25**, 323 (1932). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 21**, 231 (1931); vergl. hierzu diese Ztschrft. **101**, 150 (1935).

Besonders der letzte Faktor spielt bei der Methode Arrhenius eine Rolle, da nach F. Feigl¹⁾ die Molybdänsäure mit Weinsäure stabile Komplexverbindungen bildet, in denen die Molybdänsäure gegen Kieselsäure, nicht aber gegen Phosphorsäure maskiert wird, wodurch der Einfluß der Kieselsäure auf die Reaktion beseitigt wird. Bekanntlich erhält man aber nicht nur mit Weinsäure, sondern auch mit anderen Oxy-carbonsäuren, z. B. Citronensäure, Molybdänkomplexe. Diese Tatsache konnte Riehm durch Versuche bestätigen und somit feststellen, daß auch die Citronensäure imstande ist, Kieselsäure von der Reaktion auszuschalten.

Der Verfasser gibt nun eine kurze Arbeitsvorschrift der Methode Arrhenius für Bodenproben bekannt, die wie folgt lautet:

5 g bei 105° getrockneter Boden werden mit 50 ccm 2%iger Citronensäure 48 Stunden geschüttelt. 5 ccm des Filtrates werden in einen 100 ccm-Kolben pipettiert und mit Wasser auf etwa 80 ccm verdünnt. Man setzt nacheinander 10 ccm Molybdänschwefelsäure (250 g Ammoniummolybdat werden in etwa 5 l Wasser gelöst. Zu etwa 3,5 l Wasser gibt man 1,75 l konz. Schwefelsäure und kühlt. Die beiden Lösungen werden zusammengegossen und auf 10 l aufgefüllt) und 2 ccm Hydrochinon-Natriumsulfitlösung (250 kryst. Natriumsulfit + 5 g Hydrochinon werden in 2 l Wasser gelöst. Kein Zusatz von Schwefelsäure. Die Lösung hält sich verschlossen etwa 1 Woche lang). Es wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt, 6 Stunden in ein Wasserbad von 50° gestellt, 12 Stunden bei Zimmertemperatur abkühlen gelassen und dann nach einer Vergleichsskala verglichen, die mit Lösungen von bekanntem Phosphatgehalt analog hergestellt worden ist. Als Vergleichslösung wendet man zweckmäßig eine Lösung an, von der 1 ccm $\frac{10}{200}$ mg P_2O_5 entspricht (95,8 mg KH_2PO_4 in 1000 ccm Wasser). $\frac{5}{200}$ mg P_2O_5 geben bereits eine deutliche Blaufärbung, bei $\frac{150}{200}$ mg P_2O_5 ist dieselbe so stark, daß sie von Lösungen mit höherem Phosphatgehalt nur schwer unterschieden werden kann. Die gefundenen 0,005 mg P_2O_5 bedeuten dann 0,001% P_2O_5 im Boden.

Unter Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift hat Riehm den Einfluß der Kieselsäure ohne Zusatz von Citronensäure, den Einfluß von Kieselsäure bei Zusatz von Citronensäure, den Einfluß der Kieselsäure bei Änderung der Molybdänsäurekonzentration ohne Zusatz von Citronensäure und bei Änderung der Citronensäure- und Molybdänsäurekonzentration untersucht und die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Daraus ist folgendes ersichtlich.

1. Bei der Phosphatbestimmung nach Arrhenius muß Citronensäure vorhanden sein, da sonst Kieselsäure schon in Mengen von 0,1 mg eine Blaufärbung bewirkt.

2. Citronensäure vermag einen großen Teil der Kieselsäure unschädlich zu machen, ohne auf die Blaufärbung der Phosphorsäure einzuwirken. Es dürfen jedoch höchstens 7,5 ccm 2%ige Citronensäure-Lösung anwesend sein, da 10 ccm schon eine wahrnehmbare Abschwächung der durch P_2O_5 hervorgerufenen Blaufärbung verursachen.

¹⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen S. 310 (1931).

3. Je kleiner die Molybdänsäurekonzentration ist, desto höher kann der Kieselsäuregehalt sein, ohne daß eine Blaufärbung entsteht. Die Erniedrigung der Molybdänsäurekonzentration übt auf die durch die Phosphorsäure hervorgerufene Blaufärbung keinen Einfluß aus.

4. Je mehr Citronensäure vorhanden, um so höher muß die Molybdänsäurekonzentration sein, damit die durch Phosphorsäure hervorgerufene Blaufärbung nicht abgeschwächt wird.

5. In den 5 *ccm* Citronensäureextrakt des Bodens sind etwa 0.2 bis 2 *mg* Kieselsäure (nach eigenen Versuchen) gelöst, die keinen Fehler bewirken. 10 *ccm* Citronensäureextrakt dürfen zur Analyse nicht angewendet werden, da diese Citronensäuremenge die Reaktion bereits beeinflusst.

Vergleichende Untersuchungen über die colorimetrische und nephelometrische Bestimmung der Phosphorsäure haben H. Alten, H. Weiland und H. Loofmann¹⁾ angestellt. Die Verfasser haben die in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Die ausführlichen Untersuchungen haben ergeben, daß für die Bestimmung kleiner Mengen P_2O_5 die colorimetrischen Methoden von Sch. R. Zinzadze²⁾ und von Y. Terada³⁾ in Frage kommen. Der Meßbereich dieser Methoden liegt bei 0.05—0.5 *mg*, bzw. 0.7 *mg* P_2O_5 . Sollen noch kleinere Mengen (0.002—0.040 *mg* P_2O_5) gemessen werden, so wendet man am besten das von E. Rauterberg⁴⁾ ausgearbeitete nephelometrische Verfahren an.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure insbesondere in phosphathaltigem Futter hat C. V. Bordeianu⁵⁾ ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Reduktion des Ammoniumphosphormolybdates und der dadurch bedingten Blaufärbung. Nach Angaben des Verfassers bringt man 0.5 *ccm* der zu prüfenden Lösung in ein Fläschchen und setzt 2.5 *ccm* Glycinlösung hinzu. (Letztere erhält man durch Lösen von 1 *g* reinstem Glycin in Salpetersäure (D 1.12 und Auffüllen auf 10 *ccm* mit destilliertem Wasser.) Hierauf rührt man gut durch und füllt mit einer nach R. Fresenius hergestellten Molybdatlösung auf 10 *ccm* auf. Nach 10—15 Minuten hat die Lösung ihre stärkste Farbenintensität und kann mit einer analog hergestellten Vergleichslösung verglichen werden. Fe_2O_3 stört die Reaktion nicht, solange das Verhältnis $Fe_2O_3:P_2O_5$ 5 nicht überschreitet. Die zu prüfende Lösung soll nicht mehr als 0.5 *g* P_2O_5 l enthalten. Die Methode eignet sich zur Bestimmung der wasserlöslichen und citronensäurelöslichen, sowie der Gesamt-Phosphorsäure in Futtermitteln, Urin, Glycerinphosphaten, Wein, Blut, Milch und dergleichen. F. Neumüller.

¹⁾ Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung A 32, 33 (1933). —

²⁾ Vergl. diese Ztschr., 82, 353 (1930). — ³⁾ Vergl. diese Ztschr., 70, 205 (1927). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschr., 94, 141 (1933). — ⁵⁾ Ann. scient. Univ. Jassy 14, 353 (1927); durch Chem. Zentrbl. 98, II, 141 (1927).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Alkohole. W. Ender¹⁾ berichtet in einer Arbeit zur Kenntnis der Bestimmung des Methylalkohols über eine verbesserte Ausführungsform der von Waldemar M. Fischer und Arvid Schmidt²⁾ vorgeschlagenen Methode, die auf der Bildung und anschließenden Verseifung des leichtflüchtigen Methylnitrits beruht. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß sich beim Zusammengeben einer noch so verdünnten Methylalkohollösung und einer angesäuerten Natriumnitritlösung momentan das bei -12° siedende und kaum lösliche Methylnitrit bildet, das durch eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, unter Ausscheidung von Jod, augenblicklich verseift wird. Das Jod kann mit Thiosulfatlösung titriert werden.

Selbst in Gemischen jeglicher Art kann der Methylalkohol bestimmt werden, ohne daß man denselben erst isolieren müßte. Angeführte Analysenwerte bestätigen diese Tatsache.

Es stellte sich jedoch heraus, daß beim Arbeiten mit der von Fischer und Schmidt²⁾ angegebenen Apparatur die Zuverlässigkeit der Bestimmung noch zu stark von einigen Faktoren, wie z. B. Strömungsgeschwindigkeit, Form der Absorptionsgefäße, Reaktionsdauer usw. abhängt.

Einerseits ist das gasförmige Methylnitrit in wäßrigen Lösungen fast unlöslich, andererseits ist seine Bildungsgeschwindigkeit sehr groß^{2) 3)}. Die Ausbeute an Methylnitrit kann erhöht und die Dauer der Bestimmung abgekürzt werden, wenn dasselbe möglichst schnell in den Gasraum übergeführt wird. Aus diesem Grund wurde in das Entwicklungsgefäß eine Glasfritte eingebaut und an Stelle der Kugelrohre werden ebenfalls Gefäße mit Glasfritten benutzt.

Es genügt ein Waschgefäß für die Natriumbicarbonatlösung, um die nitrosen Gase zu absorbieren und ein Absorptionsgefäß mit Kaliumjodidlösung. Bei größeren Gasgeschwindigkeiten kann man zur Sicherheit noch ein zweites Gefäß mit Kaliumjodidlösung einschalten. Um eine Belästigung durch Stickoxyde zu vermeiden, werden die austretenden Gase noch durch eine angesäuerte Kaliumpermanganatlösung geschickt.

Die Ausführung einer Analyse gestaltet sich folgendermaßen: Man füllt zunächst das Absorptionsgefäß mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung, das anschließende Gefäß mit 3–4 g Kaliumjodid und 10% iger Salzsäure, das darauffolgende Kontrollgefäß mit einigen Körnchen Kaliumjodid und verdünnter Salzsäure und schließlich das Waschgefäß zum Schluß mit Kaliumpermanganatlösung und einigen *ccm* konz. Schwefelsäure. Nach Vorschalten des Entwicklungsgefäßes vor die

¹⁾ Angew. Chem. 47, 227 (1934). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 57, 693 (1924); 59, 679 (1926); vergl. diese Ztschrft. 72, 269 (1927). — ³⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 34, 755 (1901).

Natriumbicarbonatflasche leitet man 15 Minuten lang einen lebhaften Kohlensäurestrom durch die Apparatur; dann wird der Gasstrom abgestellt und das Entwicklungsgefäß durch einen aufsitzenden Trichter mit der Methylalkohollösung, 10 *ccm* gesättigter Natriumnitritlösung und 25 *ccm* 25%iger Essigsäure beschickt. Wegen des herrschenden Überdrucks ist ein Einfüllen durch den Trichter nicht ohne weiteres möglich. Dies wird aber erleichtert, wenn man zwischen Entwicklungsgefäß und Waschflasche einen Dreiwegehahn einbaut und den Überdruck abläßt. Es ist aber darauf zu achten, daß die Waschflasche und der hinter ihr befindliche Teil der Apparatur vor Anstellen des Kohlensäurestromes stets geschlossen bleiben muß.

Die Genauigkeit ist in ziemlich weiten Grenzen unabhängig von der Geschwindigkeit des Gasstroms. Am günstigsten sind 3–10 *l*/Stde. Bei einer mittleren Geschwindigkeit (6 *l*/Stde.) läßt man die Flüssigkeit im Entwicklungsgefäß nach 1 Stunde ab und leitet noch weitere 15 Minuten Kohlensäure durch. Die Jodlösung wird hierauf mit 0,1 *n*- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Selbst bei stark verdünnten Lösungen z. B. bei 0,5–0,01%igen Lösungen ist die Bestimmung noch genau. Weniger als 10 *mg* zu bestimmen, ist nicht ratsam, es sei denn, daß die Apparatur so geringen Mengen angepaßt wird.

J. Callaway jun. und S. Reznek¹⁾ berichten über eine Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen von Benzylalkohol. Dieser Alkohol, bzw. seine Ester finden eine allgemeine Anwendung als Pharmazeutika. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Benzylester beruht auf der Bestimmung des Benzylradikals. Die Verfasser haben sich hauptsächlich mit der Bestimmung des Benzylalkohols befaßt und nachstehende Methode ausgearbeitet.

Der zu den Versuchen benutzte Alkohol wurde durch Destillation aus dem reinen Handelsprodukt gewonnen. Der Siedepunkt lag zwischen 205,8–206,3° und das spezifische Gewicht war 1,0488. Der Benzylalkohol ist mit Ausnahme des Petroläthers mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 4 Teile in 100 Teilen, in Salzlösung etwas weniger.

Die Refraktometerzahlen für Benzylalkohollösungen in Wasser verschiedener Konzentration, aber unter 3 *g* in 100 *ccm*, liegen auf einer Geraden. Nach der Formel $(r - 14,40) \times 0,193$, worin „*r*“ die abgelesene Refraktometerzahl bei 20° und 14,40 die entsprechende Zahl für destilliertes Wasser vorstellen, läßt sich mit großer Genauigkeit der Gehalt an Benzylalkohol bestimmen. Die spezifischen Gewichte allein sind zu wenig charakteristisch, um aus ihnen auf den Gehalt schließen zu können. Wohl aber kann man das spezifische Gewicht in Verbindung mit der refraktometrischen Bestimmung bringen, um eine etwaige Anwesenheit anderer Stoffe feststellen zu können. In wäßrigen Lösungen wurde der Benzylalkohol wie folgt bestimmt:

¹⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 16, 285 (1933).

100 *ccm* wurden auf 110 *ccm* aufgefüllt; davon wurden 100 *ccm* abdestilliert. 91,4—98,4% waren überdestilliert. Nun wurden zum Destillationsrückstand 50 *ccm* Wasser gegeben und wiederum 50 *ccm* abdestilliert. 99,0% waren auf diese Weise übergegangen. Nach nochmaliger Wiederholung war praktisch aller Benzylalkohol übergetrieben und die Konzentration des Destillats wurde durch Messung des refraktometrischen Wertes festgestellt. Eine weitere Methode besteht darin, 100 *ccm* der Lösung, welche ungefähr 1,5—2,0 *g* in 100 *ccm* enthält einer Wasserdampfdestillation zu unterwerfen und 300—400 *ccm* abzudestillieren. Die Wasserdampfdestillation benötigt dieselbe Zeit, wie die dreifache Destillation. Der letzteren ist aber der Vorzug zu geben, da die Destillatmenge viel geringer ist.

Bei wäßrigen Lösungen, die keine andern flüchtigen Stoffe außer Benzylalkohol enthalten, verfährt man genau in der oben angegebenen Weise, wenn sich auf Grund des spezifischen Gewichts keine Anhaltspunkte für flüchtige Fremdstoffe ergeben haben.

Eine weitere Methode befaßt sich mit der Bestimmung des Benzylalkohols als Benzoessäure.

Hierbei gibt man in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben eine Lösung, die 0,05—0,175 *g* Benzylalkohol enthält, fügt 10 *ccm* einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung hinzu und ergänzt das Volumen auf 60 *ccm*. Das verschlossene Gefäß läßt man unter gelegentlichem Umschütteln 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Nach beendeter Oxydation wird mit 5 *ccm* Natriumsulfidlösung entfärbt und 1 *ccm* konz. Schwefelsäure zugefügt. Nach Überführen in einen Scheidetrichter fügt man Salz hinzu (etwa Ungelöstes bringt man in Lösung) und schüttelt 1mal mit 50 *ccm* und 2mal mit je 25 *ccm* Chloroform aus. In einem 250 *ccm*-Kolben verdunstet man die Chloroformlösung zur Trockne und läßt den Rückstand über Nacht im Exsiccator trocknen. Hierauf wird mit 0,1 *n*-Natronlauge die Benzoessäure titriert. 1 *ccm* 0,1 *n*-Natronlauge = 0,0108 *g* Benzylalkohol.

Th. M. Meijer¹⁾ geht in seiner Arbeit über eine neue Methode der quantitativen Bestimmung von Hydroxylgruppen in Alkoholen und Phenolen durch Benzoylierung in Tetrahydronaphthalin(Tetralin)-Lösungen bei hohen Temperaturen von der Formelgleichung



aus. Durch Auffangen der gebildeten Chlorwasserstoffsäure in einer abgemessenen Menge Natronlauge kann man leicht die Zahl der Hydroxylgruppen bestimmen.

Während der Bestimmung streicht durch die Apparatur ein trockner Luft- oder Wasserstoff-, bzw. Stickstoffstrom. Auf den Reaktionskolben wird ein aufsteigender Kühler gesetzt und anschließend daran folgen zwei Waschflaschen, von denen die erste mit der abgemessenen Menge Lauge, die zweite mit einer wäßrigen Silbernitratlösung gefüllt wird, um

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pay-Bas 53, 387 (1934).

alle Chlorwasserstoffsäure zu absorbieren. Das Reaktionsgefäß wird in einem Ölbad auf 120–200° C erhitzt. Bei allen Versuchen wurde bereits in der ersten Waschflasche alle Chlorwasserstoffsäure absorbiert. Um zu prüfen, ob die Reaktion beendet ist, kann man mit einem T-Stück noch eine Waschflasche mit Natronlauge anschalten. Als Indikator dient Methylrot.

Bei Verwendung von Benzylchlorid wurden folgende Prozente der theoretischen Salzsäuremenge gefunden: Resorcin 94; Hydrochinon 90,6; Brenzcatechin 84,6; Benzylalkohol 90,4; Cyclohexanol 103,3; Propylalkohol 84; Isopropylalkohol 100; Glykol 62; Glycerin 48,2.

Bei Verwendung von p-Nitrobenzoylchlorid: Phenol 101,6; β -Naphthol 94,9; Resorcin 91,3; Hydrochinon 92,3; Brenzcatechin 74; Benzylalkohol 102,3; Cyclohexanol 101; 1,2-methyleyclohexanol 97,3; Propylalkohol 102,4; Isopropylalkohol 105.

Die Versuche zeigen, daß zum allergrößten Teil mehr als 90% der Salzsäuremenge gefunden werden.

Da bei Tetralin die Bildung von Peroxyden nicht ausgeschlossen ist, ist die Verwendung von Wasserstoff oder Stickstoff an Stelle von Luft vorteilhafter. Im experimentellen Teil sind dann noch nähere Angaben über die Ausführungen der einzelnen Versuche gemacht.

A. A. Morton und J. G. Mark¹⁾ geben eine Reaktion an zur Beseitigung von Verunreinigungen aus Methylalkohol. Synthetischer Methylalkohol enthält als hauptsächlichste Verunreinigungen Aceton (weniger als 0,1%) und Spuren von Formaldehyd. Ein allgemeiner Nachweis für Aceton ist die Bildung eines Präzipitats mit Quecksilbercyanid²⁾ bei einer Empfindlichkeit von 0,002%. An Stelle von Quecksilbercyanid verwenden nun die Verfasser Neßlers Reagens, wie dies von R. Gros³⁾ vorgeschlagen wurde. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist 0,0006% (6:1000000).

Als chemische Methode zur Befreiung des Methylalkohols von Aceton haben die Verfasser die Bildung eines Harzes [Meunier⁴⁾] bei der Einwirkung von Furfurol in Anwesenheit eines Alkalis verwendet.

Zu 500 *ccm* Methylalkohol mit 1% Aceton wurden 25 *ccm* Furfurol und 60 *ccm* einer 10%igen Natriumhydroxydlösung gegeben. Nach Kochen über Nacht auf einem Dampfbad unter Rückfluß wurde mit Hilfe einer Fraktionierkolonne von H. S. Davis⁵⁾ der Methylalkohol abdestilliert. In der ersten Fraktion, 3 oder 4 *ccm*, konnte Formaldehyd nachgewiesen werden. Die zweite Fraktion, 475 *ccm* gleich 95% des Alkohols, ging zwischen 64,5 und 64,6° bei 760 *mm* über und zeigte keinerlei Trübung mit Neßlers Reagens. Bei höheren Acetongehalten müssen die Mengen sinngemäß erhöht werden. Reagens für Aceton: 18 *ccm* einer Natriumhydroxydlösung (270 *g* auf 1 *l*) werden zu 30 *ccm* einer Kaliumjodid-Mercurichloridlösung (36 *g* Kaliumjodid und 13,6 *g* Mercurichlorid

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 151 (1934). — ²⁾ H. Hartley und H. R. Raikes, Journ. of Chem. Soc. (London) **127**, 524 (1925). — ³⁾ Ann. falsific. **18**, 39 (1925). — ⁴⁾ Mat. grasses **9**, 4516 (1916). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 61 (1929).

zu 500 *ccm*) hinzugefügt und geschüttelt. Zu 2 *ccm* des Destillats fügt man 2 *ccm* dieses Reagenses. 0,0006% rufen eine weiße Trübung hervor. Bei höheren Gehalten an Aceton entsteht eine gelblichweiße voluminöse Fällung. Bei mehr als 0,5% findet Lösung statt. In einem Vorversuch durch Hinzufügen von 1 Tropfen des Destillats zu 2 *ccm* des Reagenses überzeugt man sich, ob nicht eine zu große Acetonkonzentration vorliegt.

Bei Gegenwart von Furfurol hat die Trübung einen bräunlichen Ton. Nach Angaben von R. Gros¹⁾ bilden höhere und sekundäre Alkohole ebenfalls Präzipitate.

Wegen der Flüchtigkeit des Furfurols im Dampfstrom²⁾ und wegen seines Vorhandenseins im Enddestillat, war ein spezifisches Reagens notwendig. Wenn 6—8 Tropfen des Destillats zu 0,25 *ccm* einer Anilinacetatlösung (3 *ccm* frisch destilliertes Anilin in 2 *ccm* Eisessig) gegeben werden, tritt bei Anwesenheit von Furfurol eine blaßrote Färbung auf. Empfindlichkeit 0,0001%. Nach Mueller³⁾ 0,0005%.

R. W. Hoff und J. M. Macoun⁴⁾ berichten über eine neue Methode zur Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen mit Aceton und seinen Homologen. Das Prinzip der Methode beruht auf der Tatsache, daß Aceton mit überschüssigem Formaldehyd in Gegenwart von Alkali nichtflüchtige Produkte liefert und so eine quantitative Abtrennung des Acetons aus Gemischen möglich macht. Voraussetzung ist aber, daß die Lösung frei von flüchtigen Ölen ist oder keinen übermäßigen Anteil an Aceton enthält.

Die zur Untersuchung kommende Menge mit nicht mehr als 20 *ccm* Alkohol wird in einem 500 *ccm*-Kjeldahlkolben auf 100 *ccm* verdünnt. Für je 1 *ccm* anzunehmenden Acetongehalt fügt man 1,5 g Paraformaldehyd zu und gibt schließlich 50 *ccm* gesättigte Salzlösung und 20 *ccm* n-Natronlauge zu.

Auf den Kolben setzt man einen Rückfluß-Liebigkühler von wenigstens 60 *cm* Länge auf und bringt den Inhalt langsam zum Sieden. In dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Zu der gerade sich im Sieden befindlichen Flüssigkeit gibt man überschüssige Fehlingsche Lösung (ungefähr 50—60 *ccm*) durch den Kühler zu und kühlt ab. Die überstehende Flüssigkeit muß blau sein.

Der Inhalt des Kolbens wird nun mittels eines absteigenden Kühlers abdestilliert und das Destillat in einem 100 *ccm*-Meßkolben aufgefangen. Aus dem spezifischen Gewicht bestimmt man den Alkoholgehalt.

Da Paraformaldehyd zuweilen kleine Mengen Stickstoffbasen enthalten kann, müssen diese durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen der letzteren mit Wasser entfernt werden.

Beim Hinzufügen des Salzes vor dem Alkali bildet das Harz kleinere Teilchen und vermindert dadurch die Gefahr einer Okklusion von Alkohol.

Bei hohen Acetongehalten oder bei Anwesenheit von flüchtigen Ölen muß die alkoholische Flüssigkeit mit Petroläther behandelt werden, wie

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ H. Bergström, Svensk. Kemisk Tidskrift **34**, 81 (1922); durch Chem. Zentrbl. **93**, III, 342 (1922). — ³⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **24**, 224 (1921). — ⁴⁾ Analyst **58**, 749 (1933).

dies Th. E. Thorpe und J. Holmes¹⁾ beschreiben. Hauptsächlich bei Holzgeist muß man diese Abänderung benutzen.

Weiterhin wurde der Reaktionsverlauf daraufhin untersucht, ob nicht der Formaldehyd eine Art Canizzarosche Reaktion unter Bildung von Methylalkohol eingeht. Es wurde keine Bestätigung für diese Annahme gefunden.

Die angegebenen Resultate lassen in allen Fällen, auch bei Gemischen von Äthyl- und Methylalkohol, die gute Übereinstimmung der gefundenen mit den tatsächlich vorhandenen Mengen erkennen. Aceton wurde niemals in den Destillaten nachgewiesen, Formaldehyd hier und da in Spuren.

O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung der Milch. Der Nachweis erhitzter Milch²⁾ ist in der letzten Zeit verschiedentlich zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. K. Eble und H. Pfeiffer³⁾ empfehlen neuerdings die Dithizonprobe zum Nachweise hocheerhitzter Milch. Die Probe stellt eine sehr empfindliche Reaktion auf Peroxydase dar. Erforderlich sind folgende Reagenzien: 1. 0,04 g Dithizon (Diphenyl-thiocarbazon Merck) in 100 ccm Aceton, 2. 20%ige und 75%ige Milchsäure, 3. 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung. Zur Ausführung der Reaktion werden in einem Glasstöpselcylinder 10 ccm Milch mit 1 ccm Dithizonlösung gemischt und darauf mit 1 ccm 20%iger, bzw. 75%iger Milchsäure versetzt. Zu der Mischung gibt man dann 1 Tropfen 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung und schüttelt 10—15 Sekunden kräftig durch. Die Versuchslösung ist vor direkter Lichtbestrahlung zu schützen. Ausreichend auf 85° erhitzte Milch zeigt dann, wenn man 20%ige Milchsäure zugesetzt hat, eine intensive rotviolette Färbung, bei Verwendung 75%iger Milchsäure eine blaviolette Tönung. Rohmilch wird in beiden Fällen zunächst erdbeerfarben, um nach 2—3 Minuten in Gelb überzugehen. Mischungen von hocheerhitzter Milch mit nur 2% Rohmilchzusatz werden zunächst violettrot, diese Farbe geht jedoch im Gegensatz zu der reinen hocheerhitzten Milch, deren Tönung beständig ist, nach 1 Minute in Bräunlichrot, nach 10 Minuten in Erdbeerfarben, nach 25 Minuten in Rötlichbraun über. Höhere Rohmilchzusätze liefern auch zunächst eine violettrote bis grauviolette Farbe, die nach 25 Minuten in Bräunlich bis fast Gelb übergeht. 5%ige Rohmilchzusätze können mit absoluter Sicherheit erkannt werden.

K. Jeschki⁴⁾ wendet sich gegen die Ausführungen von Cl. Zäch⁵⁾,

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 83, 314 (1903); vergl. diese Ztschrft. 46, 797 (1907). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 99, 440 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 307 (1934). — ⁴⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 324 (1934). — ⁵⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 87 (1934); vergl. diese Ztschrft. 99, 442 (1934).

nach denen hochpasteurisierte Milch nicht stets eine negative Peroxydase-reaktion geben soll. Nach seiner Ansicht wird die Peroxydase bei 75° nach 2,5 Sekunden zerstört, so daß eine 3 Minuten auf 80° oder 1 Minute auf 85° erhitzte Milch stets eine negative Reaktion gibt.

Mit der Schardingerreaktion¹⁾ hat sich A. Houdinière²⁾ befaßt. Nach seinen Versuchen variiert die Schardingerreaktion der Rohmilch nach Temperatur und Reagensmenge. Zwischen 40 und 65° wird Rohmilch innerhalb 10–15 Minuten entfärbt, auch wenn man 2 *ccm* Reagens auf 10 *ccm* Milch verwendet. Kolostralmilch entfärbt erst nach längerer Zeit (über 15 Minuten, wenn 10–20 Tropfen für 10 *ccm* Milch verwendet werden). Kolostralmilch von primiparen Kühen gibt selbst bei 2 *ccm* Reagenszusatz für 10 *ccm* Milch keine Entfärbung. Milch von trocken-gestellten Kühen scheint bei rascher Trockenstellung ihr Reduktionsvermögen zu verlieren. Durch Variation der Reagensmenge kann man u. U. auf eine primipare oder multipare Kuh, bzw. darauf schließen, ob das Kolostrum seit weniger als 7 Tagen abgesondert wird.

W. Stoldt³⁾ fand, daß die diastatische Kraft der Milch durch das neue Kurzzeit-Erheizungsverfahren erheblich geschwächt wird. Der Nachweis der Kurzzeiterhitzung gelingt nach der ergänzten Methode von M. F. Bengen und E. Bohm⁴⁾. Auch das Verfahren von P. Weinstein⁵⁾ führt zum Erfolg. W. Stoldt schlägt folgende Arbeitsweise vor: 50 *ccm* Milch, deren Säuregrad auf 6,0° zu neutralisieren ist, werden mit 10 *g* Ammoniumsulfat geschüttelt; die Mischung wird durch ein besonders hartes Filter filtriert. Je 10 *ccm* des Serums werden einmal mit 1 *ccm* und einmal mit 2 *ccm* 1%iger Stärkelösung vermischt 16–18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach versetzt man je 2 *ccm* mit 2 *ccm* frisch bereiteter Jodlösung [25 *ccm* Jodlösung (5 *g* J, 7,5 *g* KJ im Liter) + 475 *ccm* Wasser] und 0,5 *ccm* Essigsäure von 5 Vol.-%. Die eingetretene Färbung wird an Hand folgender Tabelle festgelegt:

Rohmilch	{	1 <i>ccm</i> Stärkelösung: gelbe Farbe
bei 10 <i>ccm</i> Serum	{	2 <i>ccm</i> „ : hellbraune Farbe
Dauererhitzte Milch	{	1 <i>ccm</i> „ : violette Farbe
bei 10 <i>ccm</i> Serum	{	2 <i>ccm</i> „ : blaue Farbe
Kurze Zeit erhitzte	{	1 <i>ccm</i> „ : rotviolette Farbe
Milch bei 10 <i>ccm</i> Serum	{	2 <i>ccm</i> „ : blauviolette Farbe

Eine neue Apparatur⁶⁾ zur Gefrierpunktsbestimmung der Milch bei Reihenuntersuchungen beschreiben J. Gangl und K. Jeschki⁷⁾. Der Apparat unterscheidet sich nicht wesentlich von früheren Konstruktionen. Als Neuerungen hervorzuheben sind der elektromagnetische

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 54, 187 (1915). — ²⁾ Lait 14, 468 u. 591 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1388 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 71 (1935). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 67, 379 (1934); vergl. diese Ztschrft. 99, 441 (1934). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 73 (1934). — ⁶⁾ Der Apparat ist zu beziehen von der Firma Paul Hanke, Wien IX/3, Garelligasse 4. — ⁷⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 540 (1934).

Rührer und eine den toten Gang des Quecksilbers vermeidende Klopfvorrichtung, die durch einen Pendelmagneten betrieben wird. Zur Erhöhung der Arbeitsgeschwindigkeit wird eine Versuchsmilchmenge von 12 *ccm* vorgeschrieben. Als Kühlgefäß dient ein mit einem Metallmantel umgebenes Dewarsches Gefäß von 80 *mm* Innendurchmesser und 200 *mm* Innenhöhe. Die Eichung des Thermometers nehmen die Verfasser mit einer Harnstofflösung (1,759 *g* Harnstoff in 100 *g* Wasser) vor. Aus dem Gefrierpunkt (*g*) der Harnstofflösung errechnet sich der Thermometerfaktor (*x*) zu $\frac{0,545}{g}$. Zugrunde gelegt ist die molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung von 1,860.

Mit der Beurteilung von Milchwässerungen nach dem Wassergehalt des Milchplasmas und der Gefrierpunkts-erniedrigung hat sich W. Reidemeister¹⁾ befaßt. Unter Milchplasma versteht man die gesamten Milchbestandteile mit Ausnahme des Fettes. Der Verfasser konnte zeigen, daß die Beurteilung der Wässerung aus dem Wassergehalt des Milchplasmas von den Ergebnissen der Gefrierpunktsbestimmung weit abweicht. Der Wassergehalt des Plasmas ist deshalb als Grundlage für die Beurteilung von Milchwässerungen nicht brauchbar.

Auch G. D. Elsdon und J. R. Stubbs²⁾ befassen sich mit der Technik der Gefrierpunktsprüfung der Milch. Sie empfehlen eine Abänderung der Hortvetapparatur³⁾. Für das Gefrierpunktsthermometer schlagen sie folgende Maße vor: Länge 580—600 *mm*, Gesamtskala von +1° bis -2°. Jeder Grad soll in Zehntel und Hundertstel unterteilt sein. Länge eines Grades 90—100 *mm*. Der Durchmesser des Quecksilberfußes soll 6,5—7,0 *mm*, seine Länge 55—65 *mm* betragen. Zur Einstellung des Thermometers empfehlen die Verfasser eine Rohrzuckerlösung, die 7, bzw. 10 *g* reine Saccharose in 100 *ccm* (bei 20°) enthält. Weiterhin schlagen die Verfasser ein Unterkühlen um mindestens 0,8° vor. Bei geringerer Unterkühlung steigt der Quecksilberfaden zu langsam. Über die Zusammensetzung und den Gefrierpunkt von Kolostralmilch berichtet G. D. Elsdon⁴⁾. Von zwei Kühen wurde die Milch am 1., 2. und 3., bzw. am 2., 3. und 4. Tage nach dem Kalben untersucht. Beide Proben zeigten die bekannte abnorme Zusammensetzung hinsichtlich Fettgehaltes, Trockensubstanz und Proteingehaltes. Die Gefrierpunkte waren gleich nach dem Kalben abnorm hoch (-0,570, bzw. 0,590), um dann nach 2, 3 und 4 Tagen auf 0,559, bzw. 0,541 abzusinken.

Einen gleichfalls ganz abnormen Gefrierpunkt von Milch haben A. Pawletta und Dagmar von Wentzky und Petersheyde⁵⁾ beobachtet. Es handelt sich dabei um die Milch einer roten Kuh. Die Entnahme erfolgte völlig einwandfrei, Verfälschung war ausgeschlossen. Die Milch wurde mehrfach untersucht. U. a. wurden folgende Daten festgestellt:

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 68, 298 (1934). — ²⁾ Analyst 59, 585 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrift. 71, 146 (1927). — ⁴⁾ Analyst 59, 665 (1934). — ⁵⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 68, 359 (1934).

	Euterviertel			
	rechts hinten	rechts vorn	links hinten	links vorn
Spez. Gew. bei 15°	1,0287	1,0284	1,0282	1,0282
Fett	2,95%	2,85%	3,00%	3,10%
Fettfr.				
Trockensubst. .	8,03%	7,95%	7,92%	7,93%
Gefrierpunkt. . .	—0,475	—0,475	—0,474	—0,471
Alizarolprobe . .	neutral	neutral	neutral	neutral

10—12 Wochen nach diesen Untersuchungen wurde die Milch nochmals geprüft. Dabei wurden normale Gefrierpunkte (0,530) erhalten. Auch die sonstigen Daten waren in Richtung der normalen Milch verändert. Die klinische Untersuchung stellte eine Sekretionsstörung ohne spezifische Ursache fest.

Ein neues Schnellverfahren zur gleichzeitigen refraktometrischen Bestimmung von MilCHFett und Bleiessigserum der Milch beschreibt W. Leithe¹⁾. Bewährt hat sich folgende Arbeitsvorschrift: In einem starkwandigen Zentrifugenglas (30 ccm) werden 10 ccm Milch, 0,5 ccm Bleiessig und 4 ccm Benzin mit 50 kleinen Glaskugeln (Durchmesser 4 mm) nach Verschließen mit einem fehlerfreien Korkstopfen 2 Minuten kräftig geschüttelt, wobei eine Emulsion entsteht. Danach zentrifugiert man 5 Minuten bei 3000 Umdrehungen. Man gießt hierauf die Benzinlösung und das Serum gemeinsam in die Refraktometergläschen von dem ausgeschiedenen Käsestoff ab und temperiert die mit Stopfen verschlossenen Gläschen bei 17,5°. Gleichzeitig temperiert man das mit Prisma III versehene Refraktometer in Benzin bei 17,5°. Man taucht dann nach genügender Temperierung das Prisma nur so weit in die Benzin-Fettlösung ein, als zur Erkennung einer scharfen Trennungslinie notwendig ist. Im ganzen soll das Prisma etwa $\frac{1}{2}$ —1 Minute in der Lösung verweilen. Man wischt jetzt das Prisma mit einem weichen Lappen unter Vermeidung einer Erwärmung ab, ersetzt Prisma III durch Prisma I und mißt nach ausreichender Temperierung die Refraktion der unter der Benzin-Fettlösung stehenden Serumschicht. Bei der Fettbestimmung wird eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ —0,1% erreicht. Die erfahrungsgemäß auftretenden Schwankungen in der Refraktion des reinen Butterfettes rufen bei einem MilCHFettgehalt von 3% einen Fehler von 0,06% hervor. Auf dem beschriebenen Wege ist es also möglich, in einer Handhabung Fettgehalt und Refraktationswert zu ermitteln.

W. G. Lichatschew²⁾ nimmt zur Frage der Bestimmung der Frischheit der Milch Stellung. Er weist darauf hin, daß der Frischheitsgrad mit zunehmendem Säuregrad sinkt, während die Gerinnungszahl schwankende Werte liefern kann und sich nicht dem Säuregrad entsprechend ändert. In den Sommermonaten lag die Gerinnungszahl zwischen 25,53 und 26,26, im Winter fällt sie bis auf 23,38.

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 293 (1934). — ²⁾ Problems Nutrit (russ.) 2, 76 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, 11, 1544 (1934).

Mit dem Nachweis der neutralisierten Milch haben sich Arnaldo Foschini und Bruno Rossi¹⁾ befaßt. Die Methode beruht auf einer Beobachtung, auf die schon R. Strohecker²⁾ hingewiesen hat. In neutralisierter Milch liegt die abgebundene Milchsäure in Form von Natriumlactat in der Milch vor. Durch Versetzen mit Salzsäure und Ausäthern der in Freiheit gesetzten Milchsäure läßt sich die Menge der durch die Neutralisierung gebundenen Milchsäure und damit der Grad der Neutralisation ermitteln. Die Verfasser gehen von 100 *ccm* Milch aus, die sie zunächst durch Zusatz von 1 *ccm* konz. Salzsäure zum Gerinnen bringen. 25 *ccm* des abfiltrierten Serums werden 2 Stunden lang im Perforator ausgeathert. Zu beachten bleibt nach Ansicht des Referenten, daß saure Milch die gebildete Milchsäure gleichfalls als Lactat enthält, was bei der Auswertung zu berücksichtigen ist.

Zum Nachweis von Verdickungsmitteln in Milcherzeugnissen empfiehlt E. Letzig³⁾ eine Methode, die sich auf die Messung der Viscosität stützt. Es wurde festgestellt, daß Sahne mit bestimmtem Fettgehalt eine bestimmte Viscosität aufweist, die bei auch nur geringen Zusätzen von Gelatine, Agar-Agar oder Tragant eine beträchtliche Erhöhung erfährt. Da die Methode bei saurer Milch und sterilisierter Sahne versagt, hat der Verfasser die Messungen auf die Viscositätsmessung des Serums ausgedehnt. Es zeigte sich, daß bei den verschiedenen Milcherzeugnissen die Viscosität des Serums annähernd gleich ist, so daß sich Zusätze von Verdickungsmitteln gut zu erkennen geben. Bei Handelsmilchproben schwankte die relative Viscosität der Milch zwischen 1.56 und 1.68, diejenige des Essigsäureserums zwischen 1.15 und 1.18. Sahneproben zeigten Werte von 1.77 bei 8.5%iger Sahne steigend bis 2.61 bei 14%iger Sahne und 7.35 bei 33%iger Sahne. Die Viscositäten des Essigsäureserums schwankten unabhängig vom Fettgehalt zwischen 1.14 und 1.18. Schon 0.2% Gelatine rufen eine nennenswerte Erhöhung der Viscosität hervor. Der Verfasser verwendete bei seinen Versuchen das Ostwaldsche Viscosimeter.

Zum Nachweis von Gelatine in Buttermilch und Cottagekäse empfehlen G. A. Richardson und N. P. Tarassuk⁴⁾ ein Quecksilbernitratsäureserum. Störende Proteine werden daraus durch 0.5 Raumteile 20%ige Trichloressigsäure entfernt. Bei Gegenwart von 0.1–0.25% Gelatine trübt sich das klare Filtrat mit Pikrinsäure, bei höheren Gehalten entsteht ein gelber Niederschlag.

Mit der Bestimmung der Citronensäure in der Milch hat sich Giulio Buogo⁵⁾ befaßt. Folgende Methode wird empfohlen: In einem 250 *ccm*-Fraktionierkolben werden 50 *ccm* chlorfreies Essigsäureserum mit 5 *ccm* 20%iger Essigsäure gemischt. Man verschließt mit einem Stopfen, durch dessen Bohrung ein Tropftrichter bis zur Oberfläche der

¹⁾ Annali Chim. Appl. 24, 277 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3328 (1934). — ²⁾ Diese Ztschrift. 74, 1 (1928). — ³⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 68, 301 (1934). — ⁴⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 17, 314 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1863 (1934). — ⁵⁾ Annali Chim. Appl. 24, 213 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1388 (1934).

Flüssigkeiten führt. Das Ablaufrohr wird durch einen Kühler in einen 100 *ccm*-Meßkolben geleitet. Man destilliert nun, indem man bei Beginn der Destillation aus dem Tropftrichter 100 *ccm* 0.08%ige KMnO_4 -Lösung zutropfen läßt (30–40 Tropfen in der Minute). Das 3 *mm* starke Tropftrichterrohr soll stets gefüllt sein. Man destilliert etwa 1 Stunde bis zum Ausfallen von Mangandioxyd. Zum Destillat gibt man dann 20 *ccm* 10%ige Natronlauge und füllt auf 100 *ccm* auf. 50 *ccm* davon versetzt man mit 20 *ccm* 0.1 n-Jodlösung, läßt 10–15 Minuten stehen und titriert nach Zugabe von 6 *ccm* 25%iger Schwefelsäure den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. 1 *ccm* 0.1 n-Jodlösung entspricht der aus 0.00375 *g* Citronensäure gebildeten Acetonmenge.

Über den Nachweis von Pikrinsäure in Milch, die nach Verfütterung wachsender Gaben Pikrinsäure erhalten worden war, berichtet Lagrangé-Francès¹⁾. Die Milch nimmt bei Pikrinsäurefütterung ein gelbes Aussehen an, das auch durch Verdünnen nicht verschwindet, jedoch bleiben Geruch und Geschmack normal. Der Nachweis wird in folgender Weise erbracht: 25 *ccm* Milch werden mit 50 *ccm* Kupfersulfatlösung (35 *g* im Liter), 5 *ccm* Wasser und mindestens 50 *ccm* frischer Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man läßt unter öfterem Umschütteln 1 Stunde stehen. Das zuckerfreie Filtrat wird auf 100 *ccm* eingedampft und filtriert. 50 *ccm* davon werden mit 5 *ccm* Äther-Chloroform (1–2) ausgeschüttelt. Nach Filtration der Chloroformlösung gibt man zu 1 *ccm* 10 Tropfen Ammoniak und 10 Tropfen Wasser. Man schüttelt und läßt die Schichten sich trennen. Alsdann versetzt man mit 0.5 *ccm* Reagens von Rupeau-Mithouard (2 *g* Ferrosulfat – 10 *g* Weinsäure – 100 *ccm* Wasser). Die Anwesenheit von Pikrinsäure liefert roten Ring. Weiterhin werden 50 *ccm* von obigem Milchfiltrat mit 3 *g* Zinkpulver und 6 *ccm* Natronlauge einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann nach dem Abkühlen filtriert und gegen Schwefelsäure neutralisiert. 20 *ccm* dieser Lösung werden mit 11 Tropfen 1%iger Natriumnitritlösung, 10 Tropfen Schwefelsäure (1–3) und mit 30 Tropfen frischer, mit β -Naphthol gesättigter Ammoniaklösung nach Zusatz von Äther geschüttelt. Eine violette Ätherschicht deutet Pikrinsäure an.

O. Mezger und J. Umbrecht²⁾ halten die Verwendung des Uranylacetatserums nach F. Kopatscheck³⁾ in der Milchanalyse für keinen Fortschritt, so lange keine genügende Erfahrungen vorliegen und so lange es nicht in wissenschaftlicher Hinsicht ausreichend durchgearbeitet ist. Das Serum wird nach Kopatscheck aus 10 *ccm* Milch, 30 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 1.5%iger Uranylacetatlösung hergestellt.

Die Bestimmung von Saccharose in kondensierter Milch führt A. Foschini⁴⁾ in folgender Weise durch: 25 *g* Kondensmilch werden mit etwas Wasser bei 20° vermischt und kurze Zeit auf 80° erwärmt. Man gibt dann 10 Tropfen Eisessig zu und erwärmt weiter bis zur

¹⁾ Lait 14, 817 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3861 (1934). —

²⁾ Ztschrift. f. Fleisch- u. Milchhyg. 44, 381 (1934). — ³⁾ Milchw. Zentrbl. 51, 85 (1922); durch Chem. Zentrbl. 93, IV, 69 (1922). — ⁴⁾ Industria chimica 9, 611 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1388 (1934).

Koagulation. Nach schnellem Abkühlen setzt man 5 ccm Bleiessig und nach einer Viertelstunde 10 ccm gesättigte Natriumsulfatlösung zu. Hierauf filtriert man durch ein glattes Doppelfilter in einen 200 ccm-Kolben, wäscht mit siedendem Wasser aus, kühlt auf 20° und füllt auf. Dann polarisiert man vor und nach Inversion. Der Saccharosegehalt ergibt sich aus nachstehender Formel:

$$S = [8 \cdot 26 (P - 2 P_1)] / 142,65 - 0,5 t)$$

P = Polarisationswert vor Inversion.

P₁ = Polarisationswert nach Inversion.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Mineralöl. Einige Fragen der Analyse von Kohlenwasserstoffölen haben R. H. Griffith und H. Hollings¹⁾ besprochen. Bei der Isolierung von Paraffin- und von Naphthenkohlenwasserstoffen zeigte es sich, daß die in Oleum unlösliche Menge gleichzeitig derjenigen entspricht, die am wenigsten in Anilin löslich ist. Bei der Aufstellung der Anilinpunkt-Siedepunktskurven²⁾ der isolierten Naphthen- und Paraffinkohlenwasserstoffe konnte bestätigt werden, daß die Annahme einer Temperaturerniedrigung von 0,4° je 1% Naphthengehalt mit befriedigender Annäherung gilt. Somit geben die Anilinpunkt-Siedepunktskurven von Rohölen gleichzeitig einen Hinweis auf ihre etwaige Vorbehandlung, indem unbehandelte Öle hierbei Geraden, Öle, die eine partielle Spaltung erfahren haben, Kurven erhalten lassen.

Während größere Wassermengen in Mineralölen durch Destillation mit Xylol bestimmt werden können, versagt diese Methode bei der Feststellung geringer Wassermengen. Die Bestimmung der letzteren ist jedoch insbesondere bei Kabelisolierölen, bei denen schon Spuren von Wasser die dielektrischen Verluste des Öles erheblich erhöhen, außerordentlich wichtig. Ein von St. Reiner³⁾ vor längerer Zeit ausgearbeitetes Verfahren für die quantitative Feststellung von Spuren von Feuchtigkeit in Ölen beruht auf dem Prinzip der Wasserverdrängung durch Luft. Zu diesem Zweck füllt man das Öl in ein waschflaschenähnliches Gefäß ein, das außer den Zu- und Ableitungsrohren für die Luft vollkommen geschlossen ist. In dieses saugt man die Ölprobe mittels einer Wasserstrahlpumpe ein, taucht das Gefäß in ein Ölbad und leitet einen sorgfältig getrockneten Luftstrom hindurch. Die abgetriebenen Wasserdämpfe werden in zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohren absorbiert, worauf deren Gewichtszunahme die in dem Öl enthaltene Wassermenge anzeigt.

Optische Farbtiefemessungen von Erdölprodukten nach verschiedenen Methoden haben S. W. Ferris und J. M. Mc Ilvain⁴⁾

¹⁾ Journ. Inst. Petrol. Techn. 19, 701 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II. 2618 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 100, 239 (1935). — ³⁾ Elektrotechn. Ztschrft. 46, 1447 (1925); durch Stahl u. Eisen 46, 1436 (1926). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 23 (1934).

durchgeführt. An ein geeignetes Untersuchungsverfahren sind dabei folgende Ansprüche zu stellen: 1. Die Meßwerte sollen mit der visuell beobachteten Farbtiefe in Übereinstimmung stehen. 2. Die Farbtiefe C_m eines Gemisches, bestehend aus den beiden Stoffen a und b in dem Mengenverhältnis V_a und V_b , soll der Gleichung

$$C_m = \frac{C_a \cdot V_a + C_b \cdot V_b}{100}$$

entsprechen. 3. Die Meßwerte müssen durch verschiedene Beobachter mit verschiedenen Untersuchungsgeräten bestätigt werden können. 4. Die Bestimmung soll einfach durchführbar und für sämtliche Erdölprodukte, sowohl für Leichtöle als auch für sehr dunkle Produkte anwendbar sein.

Diese Bedingungen werden erfüllt bei Anwendung des Duboscq-Colorimeters von Bausch & Lomb Nr. 2504 nebst Colorimeterlampe Nr. 2414 der gleichen Herstellerfirma. Der Untersuchungsraum ist dabei vollkommen dunkel zu halten und die Wände müssen tief schwarz gestrichen sein (Abbildungen des Gerätes in der Originalarbeit). Als Aufnahmegefäß für das Öl dienen Cylinder von 108 mm Höhe und 25,4 cm Durchmesser mit aufge kitteten Böden aus optischem Glas. Als günstig hat sich ferner die Verwendung von grünem Licht erwiesen das durch Filtration des Lichtstrahles durch eine 30 mm dicke Schicht einer Kupferchloridlösung (326,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,50 g HgCl_2 und 351,3 g Wasser) und durch ein Whatmanfilter Nr. 42 erreicht wird. Eine derartige Lösung ist 1 Monat lang unverändert haltbar, allmählich tritt jedoch eine Nachdunklung ein. Zum Farbvergleich dienen Neutralglasgraufilter mit einer optischen Dichte von 0,3.

Helle Öle mit Farbtiefen von 8–90 mm können direkt untersucht werden, darin suspendierte Verunreinigungen sind jedoch zuvor durch Filtration zu entfernen. Dunkle Öle werden zuvor mit Reinbenzin bekannter Farbtiefe im Verhältnis 1:10, bezw. 1:100 verdünnt.

Nach Versuchsdurchführung erfolgt die Berechnung der Farbtiefe nach der Formel:

$$\text{Optische Farbtiefe} = \frac{10^3 \cdot D \cdot 10^N}{R}$$

Darin bedeuten D die optische Dichte des Neutralfilters

$$= \log \frac{\text{einfallende Lichtstärke}}{\text{durchgelassene Lichtstärke}},$$

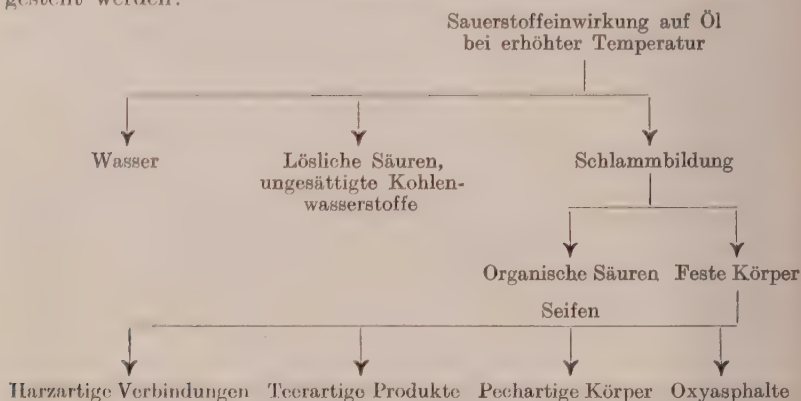
R die Dicke der Ölschicht bei gleicher Farbtiefe,
N das Verdünnungsverhältnis.

Für die Bestimmung geringer Mengen Nitrobenzol in Mineralölen haben C. E. Anding jun., B. Zieber und W. M. Malissoff¹⁾ eine Untersuchungsmethode ausgearbeitet, die darauf beruht, das Nitrobenzol mit überschüssigem Titanosulfat zu reduzieren und den Überschuß an dem letzteren mit Eisenalaunlösung zurückzutitrieren.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 41 (1934).

Zu diesem Zweck gibt man, je nach dem Nitrobenzolgehalt, bis zu 5 g des zu prüfenden Öls, 10 ccm Xylol, 25 ccm Methanol und 25 ccm 40%ige Schwefelsäure in einen Siedekolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler und bis auf den Boden ragendem Gaseinleitungsrohr versehen ist, und spült die gesamte Apparatur 5 Minuten lang kräftig mit Kohlendioxyd aus. Darauf gibt man überschüssige eingestellte 0,1–0,2 n-Titanosulfatlösung zu und erhitzt das Gemisch unter Rühren 10 bis 20 Minuten lang zum Sieden, kühlt schnell mit Eisstückchen und titriert das überschüssige Titanosulfat sofort mit Eisensalaunlösung zurück. Wenn die Blaufärbung der Lösung nahezu verschwunden ist, gibt man 10 ccm einer 10%igen Ammoniumrhodanidlösung als Indikator hinzu, bis eine Bläßrosafärbung mindestens 1 Minute lang bestehen bleibt. Die gesamte Bestimmung wird in einem schwachen Kohlensäurestrom durchgeführt.

Eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verteerungszahl von Transformatoren- und Turbinenölen hat vor längerer Zeit H. C. Stäger¹⁾ gegeben. Die bei der Einwirkung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur entstehenden Reaktionsprodukte, die als Verteerung des Öls bezeichnet werden, können nach C. J. Rodman²⁾ durch folgendes Schema dargestellt werden:



Die gebildeten Säuren korrodieren die blanken Metalloberflächen unter Bildung von Seifen, die nunmehr wiederum die Verschlammung katalytisch beschleunigen.

Ferner wird gezeigt, daß die Verteerungszahl nicht geeignet ist zur Begutachtung von Transformatoren- und Turbinenölen, da sie nur einseitig die unter diesen Bedingungen entstehenden sauren Reaktionsprodukte zu erfassen vermag, die nur zum geringsten Teil im Zusammenhang stehen mit den Betriebsverhältnissen und den dabei entstehenden Reaktionsprodukten.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 38, 476 (1925); Ind. Eng. Chem. 17, 1272 (1925). — ²⁾ Electric. Journ. 1923, S. 51.

Zum Ziel führen können daher nur den wahren Betriebsverhältnissen angepaßte Dauerprüfmethoden. Dies beruht darauf, daß die Verbindungen, die die Ursache der oxydativen Zersetzung sind, noch nicht eindeutig bekannt sind.

Im Gegensatz dazu hat E. Locher¹⁾ bei experimentellen Untersuchungen über die Bestimmung der Vereteerungszahl in Transformatoren- und Schalterölen bei der nachfolgend beschriebenen Abänderung der Methode von J. Marcusson und W. Bauerschäfer²⁾ sehr gute Übereinstimmung zwischen den neu erhaltenen Werten und den nach der Schiedsmethode bestimmten erhalten. Die Versuchsdurchführung geschieht wie folgt: Man erhitzt 50 g des zu prüfenden Öles in einem 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 10 ccm einer 7%igen Ätznatronlösung 24 Stunden lang auf 120°, ohne Sauerstoff einzuleiten. Die Weiterbehandlung der Lösung wird, ohne die Lauge vom Öl zu trennen, wie bei der Schiedsanalyse durchgeführt. Bei zwölf verschiedenen Ölproben stimmten die mit dieser Methode erhaltenen Werte mit denen der Schiedsmethode allgemein sehr gut überein. Die größte Abweichung betrug nur 0,03% und lag somit nur wenig höher als die nach den Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln für Transformatoren- und Schalteröle zugelassene Abweichung von 0,02%.

Für die Bestimmung des Trübungspunktes von dunklen Ölen, wie z. B. in Dieseltreibölen, hat C. G. Verver³⁾ folgendes Verfahren ausgearbeitet: Das zu untersuchende Öl wird zunächst mit einem möglichst geringen Volumen Säure ausgeschüttelt und anschließend durch Behandlung mit einer aktiven Erde aufgehellt. In diesem Raffinat bestimmt man den Trübungspunkt durch Abkühlung entweder visuell oder mit Hilfe des Tyndall-Effektes.

Ein Gerät, das es erlaubt, die Filtrationsgeschwindigkeit und deren Beziehungen zur Qualität des Paraffindestillates festzustellen, haben N. Wassiljew und W. Schile⁴⁾ beschrieben. Es zeigte sich, daß sowohl niedrig wie höher schmelzende, scharf fraktionierte Paraffine gut filtriert werden können, nicht dagegen Mittelöle enthaltende Fraktionen.

H. Brückner.

Eine reinliche Trennung von harzartigen und öligen Stoffen nach Untersuchungen von K. Weisselberg⁵⁾ kann durch Ausschütteln einer Alkohol-Teerzahl-Lauge nach F. Schwarz und J. Marcusson⁶⁾ mit leicht siedenden Benzin nicht erreicht werden. Das Extraktionsmittel wirkt nicht nur lösend auf die von der Teerseifenlösung aufgenommenen Mineralöle, sondern auch auf die Teerstoffe selbst ein. Zahlreiches Analysenmaterial ist in der Originalarbeit aufgeführt.

H. Brückner.

1) Chem. Ztg. 53, 470 (1929). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 87, 387 (1932). — 3) Oil Colour Trades Journ. 84, 164 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2377 (1934). — 4) Petrol.-Ind. Aserbaidshan Nr. 4, 63 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 1229 (1933). — 5) Petroleum 30, Nr. 4, 5 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2377 (1934). — 6) Petroleum 18, 741 (1922).

Schmiermittel. Die Verwendung von Trichlorbenzol zur Analyse von Graphit enthaltenden Schmiermitteln hat kürzlich F. M. Biffen¹⁾ empfohlen. Den bisher üblichen Extraktionsmitteln für die Untersuchung derartiger Schmierstoffe haftet der Nachteil an, daß Calciumstearat in ihnen nur schwer löslich ist. Es wurde nun gefunden, daß Trichlorbenzol Calciumstearat ebenfalls gut löst, indem sämtliche Metallseifen, wie auch Aluminium- und Magnesiumstearat, in Lösung gebracht werden.

Im einzelnen verfährt man wie folgt: 5 g des Schmiermittels werden in 75 g Trichlorbenzol durch Erhitzen auf 165° in Lösung gebracht; die Lösung wird heiß zentrifugiert und die überstehende klare Lösung dekantiert. Der Rückstand wird nochmals auf die gleiche Weise behandelt, die unlösliche Restsubstanz mit einem heißen Alkohol-Benzolgemisch aufgeschlämmt, durch ein austariertes Faltenfilter filtriert, das Filter mittels des gleichen Lösungsmittelgemisches ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Für besonders genaue Bestimmungen verwendet man ein mit Chlorwasserstoff angesäuertes Lösungsmittelgemisch gleicher Zusammensetzung. In diesem Fall wird der Filtrationsrückstand ferner vor dem Trocknen noch mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen.

Für die Schnellbestimmung von Graphit in Graphitschmierungen hat A. B. Jacobs²⁾ über folgende Schnellmethode berichtet. Man wägt 4,8 g der Graphitschmiere in einen 30 ccm fassenden Tiegel ein; nach Zugabe von 4 g Kaliumbisulfat erhitzt man den Tiegel bis zur Zersetzung der Seife, wozu bei Natronseife 20 Minuten, bei Kaliseife 40 Minuten erforderlich sind. Nach dem Erkalten des Ganzen wird die Mischung durch Auswaschen mit Äther in ein 400 ccm fassendes Becherglas übergeführt. Etwa verbleibendes Kaliumbisulfat wird zerstoßen und dann in einem weiteren Becherglas durch Kocheu mit Wasser in Lösung gebracht. Die beiden Lösungen werden durch einen austarierten Goochtiegel filtriert, der Rückstand wird mit Äther, heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, 1 Stunde lang getrocknet und daraufhin gewogen. Zur Bestimmung des Aschegehaltes kann der Graphit durch Einstellen des Tiegels in einen Muffelofen verbrannt und der Rückstand gewogen werden.

Einen Überblick über die wichtigsten bekannten Methoden zur Untersuchung der konsistenten Fette auf ihren Gehalt an Mineralöl, Seifen, freien und gebundenen Kalk und Wasser sowie auf ihren Schmelzpunkt hat J. Tilman³⁾ gegeben. Diese Untersuchungen können erweitert werden durch Bestimmung der Art des Mineralöls, der Fettsäuren und der Alkalien der Seife. Hinsichtlich der Einzelheiten kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

H. Brückner.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 169 (1934). — ²⁾ Chemist-Analyst **23**, Nr. 1, 11 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I 2378 (1934). — ³⁾ Ind. chim. belge **4**, 3, 380 (1933).

Straßenbaumaterial. Eine eingehende Besprechung der verschiedensten Prüfmethode von Straßenbelagproben und deren Auswertung hat W. Bierhalter¹⁾ veröffentlicht. Im wesentlichen wird in der Arbeit gezeigt, daß derartige Untersuchungen in außerordentlich weitgehendem Maß große Erfahrungen voraussetzen. In bezug auf Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Eine genaue Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der Viscosität von Straßenteeren im Straßenteerkonsistometer hat W. Eymann²⁾ angegeben. Es hat sich gezeigt, daß beachtliche Unterschiede in den Versuchsergebnissen auftreten, je nachdem, ob der Teer kalt in das Konsistometer eingefüllt und dann auf die Versuchstemperatur erwärmt wird, oder ob er heiß in das Gerät gegeben und darin etwas abgekühlt wird. Dies wird auf die Bildung von mit dem Auge nicht wahrnehmbaren Naphthalinschleiern zurückgeführt. Um derartige Unterschiede auszuschließen, wird in den Vorschriften von 1933 des Deutschen Straßenbauverbandes daher festgelegt, daß der zu prüfende Teer auf 50° vorerwärmt in das Konsistometer einzufüllen ist.

H. Brückner.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Aluminium in Tonen und Schamotten haben S. S. Schukowskaja und M. J. Wolinetz³⁾ ausgearbeitet. Die Arbeitsweise besteht darin, daß die betreffende lufttrockene Substanz, die man zur besseren Auflösung mit alkoholischer Lauge anfeuchtet, in einem Silbertiegel mit Ätzkali oder Ätznatron geschmolzen wird. Darauf löst man die Schmelze in heißem Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Eisen- und Titanhydroxyd ab. Da noch Eisen ins Filtrat gelangt, so gibt man das Filtrat in einen Meßkolben, füllt auf und bestimmt in einem Teil das Eisen nach Zimmermann-Reinhardt und in einem anderen fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Aluminium mit Oxychinolin in Gegenwart von essigsäurem Natron. Das gebildete Chinolat wird in Salzsäure (1:2) gelöst und in derselben Weise mit Kaliumbromidbromatlösung und dann jodometrisch bestimmt, wie es schon S. S. Schukowskaja und S. T. Baljuk⁴⁾ angegeben haben.

W. Dehio.

Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Schwefels und der Asche in mageren Kohlen und Koksen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom hat L. D. Raskin⁵⁾ ausgearbeitet. Die Methode, die in ihrer Ausführung der Methode von C. Holthaus⁶⁾ zu Schwefelbestimmung in Erzen entspricht, soll als Ersatz für die Schwefelbestimmung nach Eschka dienen und es ermöglichen, schnelle und sichere Resultate zu erhalten. Man verbrennt dabei 0,5 g der Probe im Porzellanrohr in einem elektrischen

¹⁾ Teer u. Bitumen **31**, 381, 396 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1593 (1934). — ²⁾ Teer u. Bitumen **31**, 325 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3794 (1933). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 616 (1934). — ⁴⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 485 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 61 (1935). — ⁵⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 614 (1934). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. **76**, 126 (1929); **85**, 390 (1931).

Ofen bei einer Temperatur von 850—950° im Sauerstoffstrom, fängt das gebildete Schwefeldioxyd in einer Vorlage, die mit 30 ccm 0,5%igem Wasserstoffsuperoxyd beschickt ist, auf und titriert die gebildete Schwefelsäure mit 0,05 n-Lauge gegen Methylrot. Zu beachten ist dabei, daß das vorgelegte Wasserstoffsuperoxyd in der Vorlage eine Schichthöhe von 15 cm besitzen soll, dann soll die Temperatur bei Beginn der Verbrennung im Rohr 850° betragen und soll das Schiffchen mit dem Material anfangs am Rande der erhitzten Stelle stehen, wobei man dann allmählich das Rohr vorschiebt, bis das Schiffchen in die Mitte gelangt. Die Verbrennung ist beendet, wenn kein CO₂ mehr entweicht, was man daran erkennt, daß sich in der Vorlage über dem Wasserstoffsuperoxyd keine Wölkchen mehr zeigen. Man erhitzt dann noch 4—5 Minuten, doch soll die Dauer der Verbrennung 20 Minuten nicht übersteigen und der Verbrauch an Sauerstoff 3—4 l betragen. Bei 0,5 g Einwage entspricht 1 ccm 0,05 n-Lauge 0,16% Schwefel. Nach den beigegebenen Beleganalysen gibt die Methode gute und gleichmäßige Werte.

Die auf dem Schiffchen verbleibende Asche wird nach dem Abkühlen gewogen. Der in der Asche als Sulfat vorhandene Schwefel wird dabei allerdings nicht bestimmt, doch ist sein Gehalt bei jeder Kohlenart keinen großen Schwankungen unterworfen, derselbe kann ein für allemal für jede Sorte bestimmt werden.

W. Dehio.

Einen automatischen Apparat zur Probeentnahme für Qualitätsbestimmungen von Kohle und Anthrazit, der auch zugleich zur Kontrolle der Sortiermaschinen dienen kann, ist von A. W. Kollegajew und P. L. Rabinowitsch¹⁾ entworfen worden. Da derselbe aber wegen seiner Größe und Kompliziertheit nur für Fabriken und Bergwerke in Betracht kommen kann, so sei hier nur auf die Arbeit hingewiesen.

W. Dehio.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Phenole. Die Kupferreaktion von G. Denigès und Th. Oliver²⁾ wird allgemein als eigentümlich für Morphin und fünf seiner Derivate hingestellt. Nach den Untersuchungen von Ch. C. Fulton³⁾ ist sie jedoch als eine allgemeine Gruppenreaktion für Phenole aufzufassen. Als Reaktion auf Morphin führt man sie derart aus, daß man auf einer kleinen Porzellanplatte etwas Morphin in verdünnter Säure oder ein Morphinsalz in wenig Wasser löst und dazu 2—3 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (3%iges) und 1—2 Tropfen Ammoniak (entweder 5 n oder 1 + 2) hinzufügt. Hierauf rührt man mit einem Kupferdraht um. Man kann auch an Stelle des Kupferdrahtes eine verdünnte Kupfersulfatlösung anwenden. Die Reaktion zeigt noch Morphin im Verhältnis 1:3000 an.

Will man die Reaktion als Gruppenreaktion auf Phenole benutzen, so löst man die Substanz in 5—6 Tropfen Alkohol, gibt 3 Tropfen Wasser-

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 655 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **56**, 416 (1917). — ³⁾ Americ. Journ. Pharm. **105**, 25 (1933).

stoffsuperoxyd (3%ig) und 2 Tropfen Ammoniak (wie oben) hinzu und rührt mit einem Kupferdraht um. Dabei treten dann Färbungen von Rosa, Rot, Purpurrosa und Lachsrosa auf, die oft in Gelb bis Braun übergehen. Von Phenolen gaben die Reaktionen einschließlich Morphin noch Heroin, Phenol, o-, m- und p-Kresol, p-Kresolacetat, o-, m- und p-Chlorphenol, 4-Hydroxy- 1, 2-dimethylbenzol, 4-Hydroxy- 1, 3-dimethylbenzol, Salicylsäure, Aspirin, m-Hydroxy-benzoesäure, Guajacolcarbonat, Thymol, Carvacrol, Diathesin und Resorcin. p-Hydroxy-benzoesäure, Vanillinsäure, Pseudomorphin, Anisol und Anethol reagierten wohl auch, aber schwächer. Das Kupfer wirkt bei der Reaktion anscheinend zuerst katalytisch, tritt aber dann wohl in die Phenolverbindung ein.

Dieselbe Reaktion läßt sich in verschärftem Maße auch auf Kupfer anwenden, indem man 0,03 g Morphinsalz in 1 ccm Wasser löst oder 0,03 g Thymol in 1,5 ccm Alkohol oder 0,005 g Resorcin in 5 ccm Alkohol und nacheinander 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3%ig), 0,5 ccm Ammoniak und 5 ccm der zu untersuchenden Lösung zusetzt. Hierbei treten die Färbungen noch bei geringen Spuren Kupfer auf, da die Grenzkonzentration für Kupfer bei Anwendung von Morphin bei 1:3000000 und bei den andern Phenolen bei 1:1000000 liegt.

Zur Bestimmung des Phenols in Phenolsalben der B. P. 1932 schlägt E. M. Smelt¹⁾ zwei Verfahren vor. Man versetzt entweder 15 g Salbe mit 300 ccm Wasser, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und einigen Stücken metallischen Zinks und destilliert so lange, bis das Destillat mit Bromwasser keinen Niederschlag mehr gibt. Dann füllt man letzteres auf 500 ccm auf und bestimmt in einem aliquoten Teil desselben das Phenol. Oder man bringt in einem Weithalsschliffkolben 3 g der Salbe mit 25 ccm n-Lauge zum Schmelzen, setzt 50 ccm verdünnte Lauge und dann noch 25 ccm einer 2%igen Calciumchloridlösung zu, mischt und filtriert die wäßrige Flüssigkeit vom Fett ab. In 25 ccm des Filtrates bestimmt man das Phenol.

Zur quantitativen Phenolbestimmung in 1%igen Ampullenlösungen von Natriumarsenat hat A. M. Kleschnja²⁾ die Methode von W. F. Koppeschaar³⁾ mit dem von I. M. Kolthoff⁴⁾ gemachten Vorschlag, einen Bromüberschuß mit arseniger Säure gegen Methylrot zu titrieren, vereinigt. Auf Grund der von ihm ausgeführten und in der Arbeit angegebenen Versuche hat Kleschnja nachfolgende Arbeitsweise ausgearbeitet. Man bringt 5 g der genau abgewogenen Ampullenlösung in einen 200–250 ccm fassenden Kolben mit eingeschliffenem Stopfer, gibt aus einer Bürette 9 ccm 0,1 n-Bromatbromidlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:2) hinzu und schüttelt unter Drehen den verschlossenen Kolben so lange, bis sich die gelbliche Flüssigkeit über dem Niederschlage klärt. Nun gibt man aus einer Pipette schnell 5 ccm 0,1 n arsenige Säure hinzu, schließt das Gefäß und schüttelt wieder — wie oben gesagt — 5 Minuten lang. Dann fügt man

¹⁾ Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. 5, 509 (1932): durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3337 (1933). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 74, 689 (1933). — ³⁾ Diese Ztschrift. 15, 233 (1876). — ⁴⁾ Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 518 (1931).

1—2 *ccm* Chloroform, 2—3 Tropfen Methylorange und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und titriert unter starkem Schütteln mit 0,1 n-Bromatbromidlösung bis zur Entfärbung des Indikators. Die Berechnung des Phenols geschieht nach der Formel: $(A + B) - C \times 0,0015675$. A ist die ursprüngliche Menge der Bromatbromidlösung, B die zur Titration der arsenigen Säure verbrauchte Menge derselben, C die Menge der zur Bindung des Broms genommenen Menge arseniger Säure, $0,0015675 =$ die Menge Phenol, die 1 *ccm* 0,1 n-Bromatbromidlösung entspricht.

Den Ampullen mit Natriumarsenat wird zur Haltbarmachung Phenol hinzugefügt; da dieses aber in Dosen von 0,03 g auf den menschlichen Organismus schädlich wirkt, so ist eine Kontrolle des Phenolgehaltes dieser Ampullen durchaus wünschenswert. W. Dehio.

Zum Nachweis organischer Verbindungen gibt L. Rosenthaler¹⁾ Reaktionen von p-Chlor-m-kresol, Chlorxylenol, Chlorthymol, Pyridium (Phenylazodiaminopyridinhydrochlorid), Isacen, Sedormid, Avertin, Sulfo-mesarca (Roche), Thyroxin, Dijod-l-Thyrosin und Acetylcholin an. W. Dehio.

Zur Wertbestimmung von Insulin haben A. Stasiak und B. Zboray²⁾ das Kreuzungsverfahren (cross-test) von Marks insofern vereinfacht, als sie 1. sämtlichen dazu verwendeten Kaninchen die gleiche Menge Insulin von gleicher Konzentration injizieren, und zwar jedem Tier subkutan 0,5 *ccm*, die einer internationalen Einheit entsprechen. Das Körpergewicht der Tiere soll von 2 kg keine größeren Abweichungen als ± 300 g zeigen, 2. wird die Blutentnahme zur Blutzuckerbestimmung nicht 5mal, sondern nur 3mal ausgeführt, und zwar 1½, 3 und 5 Stunden nach der Injektion. Bei beiden Methoden ergab sich im Mittelwert ein Fehler von 10%. Die Kontrolleichung wurde an 16 im Handel befindlichen Insulinpräparaten ausgeführt; bei allen, außer 2 Präparaten, wurden mit den Angaben übereinstimmende Werte innerhalb 10%, der oben genannten Fehlergrenze, gefunden. W. Dehio.

Nitroglycerinbestimmung. Zur Bestimmung des Nitroglycerins in Tabletten bei Anwesenheit anderer Nitrate und oxydierender Stoffe hat C. H. Sykes³⁾ ein colorimetrisches Verfahren angewendet. Man gibt in drei Hartglasreagensröhren ($7\frac{1}{2} \times 1$ *cm*) mit Gummistopfen je eine fein zerkleinerte Tablette und 2,5 *ccm* Essigsäure, läßt 2 Stunden unter Umschütteln stehen, filtriert und gibt von den Filtraten je 1 *ccm* in passende Reagensgläser sowie in andere Reagensgläser je 1 *ccm* von einer Vergleichslösung, die man mit passendem Gehalt an Kaliumnitrat in Essigsäure hergestellt hat und stellt alle Gläser auf einmal in kaltes Wasser. Jetzt setzt man zu jedem Glas je 0,25 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, schüttelt die Gläser, ohne sie aus dem kalten Wasser zu nehmen, läßt sie 3 Minuten darin stehen, füllt sie mit

¹⁾ Pharm. Ztg. 78, 229 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3990 (1933). — ²⁾ Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője 6, 268 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, II, 1897 (1930). — ³⁾ Pharmaceutical Journ. 131 ([4] 77), 267 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2866 (1933).

Essigsäure auf je 10 *ccm* auf und colorimetriert gegen die Vergleichslösung. Die Tabletten sollen bis zu 2 Monaten nach ihrer Herstellung noch 75–100% ihres Sollgehaltes aufweisen.

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Verseifung des Nitroglycerins, seine Wertbestimmung in Nitroglycerinum Solutum und seine Gehaltsbestimmung in fetthaltigen Präparaten haben E. Schulek und B. Kerényi¹⁾ veröffentlicht. Zuerst wird eine Übersicht über die wissenschaftliche Analytik gegeben und darin nachgewiesen, wie komplizierte und wenig übereinstimmende Vorgänge bei der „Verseifung“ des Nitroglycerins vor sich gehen und daß sich dieselbe daher nur bedingt zu analytischen Zwecken eignet. Die Arzneibücher verschiedener Länder schreiben daher meistens nur empirische Gehaltskontrollen vor und geben außerdem noch ganz verschiedene Versuchsbedingungen. Die einfachste Methode gibt die U.S.P.X. für Nitroglycerinum solutum an, die den Alkohol in der Kälte verdunsten und den Rückstand über Schwefelsäure trocknen läßt. Zur Gehaltsabnahme der Nitroglycerinpräparate beim Lagern dürfte auch der Umstand zu berücksichtigen sein, daß außer Alkalien auch schon Salzlösungen, die durch hydrolytische Spaltungen alkalisch reagieren, zersetzend auf dasselbe wirken. Es treten schon bei Lösungen mit einem pH -Wert von 6,47 in einigen Sekunden Zersetzungen durch Bildung von Nitrit auf, die mit Zunahme des pH -Wertes ansteigen und in Lösungen mit einem pH -Wert von 8,04 recht stark sind.

Ein genaues Verfahren zur Bestimmung des Nitroglycerins in fetthaltigen Präparaten wird in der Arbeit angegeben, nach welchem so viel der Probe als etwa 10–12 *mg* Nitroglycerin entspricht, mit Äther extrahiert wird, wobei man, wenn die gepulverte Substanz sich nicht absetzt, dieselbe auszentrifugiert. Die klare ätherische Lösung filtriert man durch ein kleines Filter in einen 100 *ccm*-Rund- oder Erlenmeyerkolben, welcher mit einem Rückflußkühler fest verbunden werden kann. Nach 7–8maliger Extraktion überzeugt man sich durch Verjagen von 5 *ccm* des Äthers in der Kälte von ihrer Vollständigkeit und entfernt den Äther von den vereinigten Ätherextrakten durch Blasen mit einem filtrierten Luftstrom. Man gibt zum ätherischen Extrakt 20 *ccm* wäßriger 0,1 *n*-Natronlauge und erwärmt im Kolben gelinde auf dem Wasserbad, bis aller Äther verdampft ist, setzt dann einen Rückflußkühler auf, gibt in dessen oberen Teil einen mit etwas *n*-Salzsäure angefeuchteten Wattebausch, um etwa entstehendes Ammoniak zu binden und verschließt den Kühler mit einem etwas abseits geneigten Trockenrohr, welches zwischen zweitrockenen Wattebäuschen einen mit Salzsäure angefeuchteten Wattebausch enthält. Dann erhält man den Kolbeninhalt 1 Stde. in gelindem Sieden, kühlt ab und entfernt den Kühler, dessen Wattebausch und Rohr man tropfenweise mit 15 *ccm* 0,05 *n*-Salzsäure ausspült, die man in einem Erlenmeyerkolben auffängt. Diesen Kolben stellt man verschlossen für die spätere Destillation zurück. Das abgekühlte Verseifungsprodukt gießt man durch ein kleines Filter in einen 100 *ccm*-

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 79, 673 (1932).

Kjeldahlkolben, bringt etwa darauf gelangte Fetteile in den Erlenmeyerkolben zurück, gibt in denselben 2 *ccm* wäßrige 0,1 n-Lauge und erwärmt, bis das Fett geschmolzen ist, kühlt ab und gießt wieder auf das Filter. Diese Operation wiederholt man 5—6mal. Zuletzt überzeugt man sich, daß keine Nitrite mehr im Kolben vorhanden sind, indem man in denselben 10 *ccm* Wasser gibt, erwärmt und nach Abkühlen 0,1 g KJ, 0,5 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und etwas Stärkelösung hinzufügt. Zum Filtrat im Kjeldahlkolben fügt man 1 g Natriumhydroxyd und 0,5 g Bariumchlorid (zur Fällung von Seife) und gibt noch 0,5 g Devardasche Legierung dazu. Man setzt den eingeschliffenen Stopfen auf. Den Hahntrichter desselben füllt man mit 10%iger Natronlauge. Den vorher mit der zur Ausspülung des Rückflußkühlers besickten Erlenmeyerkolben benutzt man als Vorlage. Nach Nachlassen der Gasentwicklung erhitzt man den Kjeldahlkolben¹⁾ langsam bis zum Sieden des Inhalts und destilliert etwa 25 *ccm* der Flüssigkeit in die Vorlage. Nach beendigter Destillation bringt man das noch fetthaltige Destillat in den inzwischen gereinigten Kjeldahlkolben zurück, spült 5mal mit je 2 *ccm* Wasser nach und versetzt die Lösung mit 1 *ccm* 50%iger Schwefelsäure und 1 Tropfen Methyroltösung, gibt einige Siedesteinchen hinzu, verbindet mit dem Kühler und destilliert 10—15 *ccm* ab. Dieses Destillat verwirft man und legt darauf einen Kolben mit 10 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure vor, neutralisiert den Inhalt des Kjeldahlkolbens durch Zutropfen von Natronlauge aus dem Hahntrichter, gibt noch einen kleinen Überschuß zu und destilliert rasch $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit ab. Das Destillat befreit man durch Kochen von Kohlensäure und titriert dann mit 0,02 n-Lauge zurück. Enthält das Präparat verschiedene Nitrokörper, so berechnet man die gefundene Ammoniakmenge auf Nitroglycerin. 1 *ccm* 0,02 n-Ammoniak = 1,5137 *mg* Nitroglycerin oder 1,5070 *mg* Nitromannit (Hexanitrat).

Zum qualitativen Nachweis von Nitrokörpern verfährt man wie oben bei der Prüfung des Fettes angegeben. Bleibt die Lösung dabei farblos, so macht man sie mit 10%iger Lauge alkalisch, erwärmt sie 5—10 Minuten auf dem Wasserbad, kühlt dann ab und säuert von neuem mit Salzsäure an. Sind 0,1—0,2 *mg* Nitrokörper vorhanden, so tritt sofort Blaufärbung auf, auch noch 0,01 *mg* Nitroglycerin läßt sich auf diese Weise sicher nachweisen. Bei fetthaltigen Tabletten verwendet man dazu das mit peroxyd-freiem Äther oder Chloroform gewonnene Extrakt. W. Dehio.

¹⁾ Auf den Kjeldahlkolben paßt ein eingeschliffener Glasstopfen, in den einerseits ein Hahntrichter, andererseits ein mit Tropfenfänger versehenes Dampfableitungsrohr eingeschmolzen ist. Letzteres führt zu einem absteigenden Kühler. Vergl. diese Ztschrft. 84, 175 (1931), Abb. 6.

Kjeldahlkolben und andere Glasgeräte aus arsenfreiem Glas.

Von

Georg Lockemann.

Aus der Chemischen Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.

[Eingegangen am 23. August 1935.]

Meine im Februar 1935 erschienene Abhandlung „Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis“¹⁾ hat nicht nur einige Arsenforscher in Unruhe versetzt, sondern hat — was besonders erfreulich und dankenswert ist — die Jenaer Glaswerke Schott u. Gen. veranlaßt, Versuche mit schwer-schmelzbarem Glas ohne jeden Zusatz von Arsenik zu machen. Ein solches Glas gab es bisher tatsächlich nicht. Eine größere Menge von Gerätschaften aus diesem neuen Glas (Kjeldahlkolben, Erlenmeyerkolben, Bechergläser, Halbrundschalen, Retorten, Standflaschen) wurde mir freundlicherweise für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt.

Dieses arsenfreie Glas ähnelt dem bisher in Gebrauch befindlichen schwerschmelzbaren Glas im Aussehen (mit grünlichem Schimmer) ganz bis auf eine weniger erfreuliche Eigenschaft: es sind in dem Glase zahlreiche kleine Gasblasen verschiedener Größe enthalten. Das muß leider mit in Kauf genommen werden, denn der Zusatz von Arsenik zu dem Glasfluß erfolgt gerade zu dem Zweck, die Bildung derartiger Gasblasen zu verhindern oder bereits gebildete wieder zum Verschwinden zu bringen.

Ich habe nun die neuen Glasgeräte auf Haltbarkeit und Arsenfreiheit geprüft. Die Befürchtung, das Glas würde beim Erhitzen über offener Flamme oder im Babotrichter an den Stellen, wo die Gasblasen eingeschlossen sind, leicht zerspringen, hat sich glücklicherweise als unberechtigt erwiesen. Bei stundenlangem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder Neumannschem Säuregemisch im Babotrichter blieben die Kjeldahlkolben völlig unversehrt, obwohl sie gerade mit den Gasblasenstellen über die Flamme gesetzt wurden. Die Kolben scheinen also von genügender Haltbarkeit zu sein.

¹⁾ Diese Ztschrft. 100, 20 (1935); vergl. dazu auch diese Ztschrft. 101, 340 (1935).

Die Prüfung auf Arsenfreiheit geschah teils durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und mit Neumannschem Säuregemisch im Babotrichter, teils durch mehrstündiges Erwärmen mit verdünnter (2 n-) Natronlauge auf dem Wasserbad oder im elektrischen Heizschrank bei 110°. Die Erhitzungsproben wurden, wie in der früheren Abhandlung beschrieben, weiter behandelt und im Marsh-Liebig-Apparat auf Arsen geprüft. Die Gewichtsabnahmen schwankten bei 6-7stündigem Erhitzen mit 50 *ccm* konz. Schwefelsäure oder Neumannschem Säuregemisch zwischen 1,0 und 2,4 *mg*, bei 3-12stündigem Erwärmen mit 50-200 *ccm* verdünnter Natronlauge zwischen 31 und 83 *mg*. Bei der Prüfung im Marsh-Liebig-Apparat erwiesen sich die meisten Proben als völlig arsenfrei, in einzelnen Fällen konnten bei den mit Natronlauge ausgeführten Proben geringe Mengen Arsen nachgewiesen werden, die aber weniger als ein Tausendstel Milligramm betrugen.

Das neue Glas besitzt also einen solchen Grad von Arsenfreiheit, daß man die daraus hergestellten Kjeldahlkolben ohne Bedenken für die Zerstörung organischer Stoffe zum Zweck der Untersuchung auf physiologische Mengen Arsen verwenden kann. Selbstverständlich muß der eigentlichen Untersuchung ein blinder Versuch, d. h. ein mehrstündiges Erhitzen von konz. Schwefelsäure in dem zu benutzenden Kjeldahlkolben und Prüfung im Marsh-Liebig-Apparat, vorausgehen. Der von mir in meiner früheren Abhandlung empfohlene Quarz-Kjeldahlkolben ist also nunmehr unnötig geworden.

Auch die zur Aufbewahrung der Säuren und Laugen sonst erforderlichen Porzellangefäße kann man nun durch Gefäße aus arsenfreiem Glas ersetzen, wodurch man zugleich den Vorteil der Durchsichtigkeit zurückgewinnt. Ebenso kann man das Destillieren von Salpetersäure in Glasretorten vornehmen und überhaupt in allen Fällen, wo Porzellangeräte notwendig waren, entsprechende Glasgeräte verwenden. Es sollen auch Trichter und Meßcylinder aus dem neuen arsenfreien Glas angefertigt werden.

Wie mir die Herstellerfirma Schott u. Gen. mitteilt, werden diese neuen Glasgerätschaften durch einen eingezätzten Stempel „arsenfrei“ besonders kenntlich gemacht werden.

Fräulein Waltraut Totzeck habe ich wiederum für ihre tüchtige Mitarbeit zu danken.

Über die Abhängigkeit des Nachweises von Kohlenoxyd mit Palladiumsalzlösungen von verschiedenen Zusätzen.

Von

W. Daller.

[Eingegangen am 6. Juli 1935.]

Der Bestimmung und dem Nachweis von Kohlenoxyd wurde wegen der hervorragenden praktischen Bedeutung und wegen der Giftigkeit dieses Gases besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Eine Zusammenstellung aller in Betracht kommenden Arbeiten als Einleitung zu den folgenden Bemerkungen würde viel Raum einnehmen; schon deshalb erscheint dies nicht nötig, weil alle wesentlichen, das Kohlenoxyd betreffenden Fragen in dem Buche von Jürgen Schmidt¹⁾ zusammengefaßt sind. Zu den Mitteln, welche zum Nachweis von Kohlenoxyd verwendet werden, gehören auch die Lösungen der Salze von Palladium, Silber und Gold. Auch zur quantitativen Bestimmung können solche Lösungen verwendet werden, wobei insbesondere bei Palladium auf die Arbeiten von O. Brunck²⁾ und bei Silber auf die Arbeiten von W. Manchot und G. Lehmann³⁾ zu verweisen ist. Andere einschlägige Arbeiten werden im folgenden angegeben, ohne Vollständigkeit anzustreben.

Es ist klar, daß für analytische Zwecke Lösungen in Betracht kommen, welche für Kohlenoxyd sehr empfindlich sind, von anderen Gasen jedoch gar nicht oder möglichst wenig beeinflußt werden. Auch die Richtlinien, nach welchen derartige Lösungen aufzufinden sind, erscheinen größtenteils geklärt. Trotzdem könnte eine genauere physikalisch-chemische Untersuchung der in Betracht kommenden Reaktionen nur von Vorteil sein. Aber auch das einfache Ausprobieren verschiedener Zusätze zu den Lösungen sowie des Einflusses anderer Gase wird von Interesse sein, und als Beiträge in dieser Hinsicht sollen die folgenden Angaben angesehen werden, welche aus der vor längerer Zeit vom Verfasser bei Prof. Dr. Ludwig Moser in Wien, Technische Hochschule, Lehrkanzel für analytische Chemie, ausgeführten Dissertation entnommen sind.

Ausführung der Versuche.

Es wurden Durchleite- und Schüttelversuche vorgenommen. Bei den Durchleiteversuchen wurden die sorgfältig gereinigten Gase durch einen Strömungsmesser nach E. H. Riesenfeld geleitet und dann durch einen Blasenähler, welcher 10 cm der Lösung enthielt und sich in einem

¹⁾ Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie (1935). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 25, 2479 (1912); vergl. diese Ztschrft. 54, 509 (1915). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 64, 1261 (1931); vergl. diese Ztschrft. 87, 198 (1932).

Wasserbad von bestimmter Temperatur befand. Die Gase wurden nach bekannten Methoden gewonnen, z. B. Kohlenoxyd aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure, Methan aus Aluminiumcarbid und Wasser. Es wurden in Gasometern gemischte und auch mit Luft verdünnte Gase hergestellt und nach bekannten Methoden analysiert.

Bei Schüttelversuchen wurden Erlenmeyerkolben verschiedener Größe verwendet. Sie wurden über Wasser mit dem Gas gefüllt und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen. Die zwei Bohrungen waren gewöhnlich mit Glasstäbchen verschlossen. Ähnlich wie es O. Brunck¹⁾ beschreibt, kann die Einführung der Lösung mit einer Pipette erfolgen, deren Spitze man nach Entfernung eines Glasstabverschlusses in die Durchbohrung des Stopfens einsteckt, so daß sie am unteren Rand des letzteren etwas hervorsieht. Beim Einfließen der Lösung lüftet man nach Bedarf den andern Verschuß. Bei den verwendeten Lösungen ist nur die Zusammensetzung angegeben, weil die Herstellung gewöhnlich keine Schwierigkeiten bietet. Nur ist manchmal auf die Reihenfolge der Zusätze zu achten, um Hydrolyse und Fällungen zu vermeiden.

Versuche mit Palladiumsalzlösungen.

Palladiumchlorür löst sich klar in Salzsäure, Kochsalzlösung oder in Lösungen vieler anderer Chloride. Die Doppelsalze Na_2PdCl_4 und K_2PdCl_4 lösen sich klar in Wasser. Mit viel Wasser gibt Palladiumchlorür Oxychlorür und Salzsäure. Mit wenig Wasser und ein wenig Salzsäure entsteht eine fast klare Lösung, welche nach dem Filtrieren auch beim Verdünnen klar bleibt. Diese ganz schwach salzsauren Lösungen werden in der Kälte sehr langsam, in der Hitze rasch durch Hydrolyse getrübt. Die in Betracht kommenden Reaktionen sind folgende:



und



Aus den Gleichungen können einige Folgerungen gezogen werden, nämlich:

1. Überschuß von Säure erschwert die Ausfällung von Palladium.
2. Salze schwacher Säuren, beispielsweise Natriumacetat oder Seignettesalz, überhaupt Puffersubstanzen, welche die Wasserstoff-Ionen-Konzentration niedrig halten, begünstigen und vervollständigen die Ausfällung.
3. Überschuß von Chloriden erschwert die Ausfällung von Palladium.

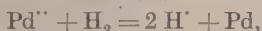
Die Richtigkeit dieser einfachen und bekannten Folgerungen wurde an einer großen Anzahl von Durchleiteversuchen bei verschiedenen Temperaturen erprobt. Zu 2. ist zu sagen, daß die angegebene Wirkung

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 2479 (1912); vergl. diese Ztschrft. **54**, 509 (1915).

von O. Brunck¹⁾ und von G. Ljunggreen²⁾ verwendet wurde. Es ist jedoch die in der Literatur nicht angegebene Beobachtung hervorzuheben, daß unter Umständen beim Einleiten von Kohlenoxyd in salzsaure Palladiumchlorürlösungen sich am Anfang ein weißer, durchaus nicht metallisch aussehender Körper bildet, welcher sich allerdings rasch unter Abscheidung von Palladium zersetzt. Die Bildung und relative Beständigkeit dieses Körpers wird von niedriger Temperatur und größerer Konzentration der Lösung begünstigt. Beispielsweise tritt dieser Körper bei Null Grad Celsius bei einer Lösung von 0,25 Mol. PdCl_2 und 0,25 Mol. HCl im Liter deutlich auf.

Folgende Vermutungen können an das Auftreten des weißen Körpers geknüpft werden: Der weiße Körper entsteht durch Anlagerung von CO an PdCl_2 , wie ja auch auf trockenem Wege solche Anlagerungsprodukte von E. Fink³⁾ hergestellt worden sind. Da gerade Kohlenoxyd zu solchen Anlagerungsverbindungen besonders befähigt ist, erklärt die Annahme, daß eine derartige Anlagerung als Zwischenreaktion auftritt, die besondere Empfindlichkeit von Palladiumchlorürlösungen gegenüber Kohlenoxyd im Vergleich zu anderen reduzierenden Gasen. Meist tritt das Zwischenprodukt nicht in sichtbarer Menge auf. Auch ist zu erwarten, daß Kohlenoxyd imstande sein wird, andere Stoffe, welche sich ebenfalls, aber wenig fest, an Palladiumchlorür anlagern, zu verdrängen, z. B. NaCl in Na_2PdCl_4 (was auch als $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{NaCl}$ geschrieben werden kann) oder KCl und auch andere Salze, welche ziemlich beständige Palladiumkomplexe liefern. Es könnten daher gerade solche Komplexsalzlösungen gegen Kohlenoxyd noch genügend empfindlich sein, dabei aber von anderen reduzierenden Gasen wenig beeinflußt werden.

Versuche mit Wasserstoff zeigten auch diesen Erwartungen entsprechende Ergebnisse. Die Reaktion:



welche weniger rasch als die Einwirkung von Kohlenoxyd vor sich geht, wird ebenfalls durch Säure gehemmt und durch die angegebenen Puffersubstanzen gefördert. Kochsalzüberschuß hemmt stark. Beim Durchleiten von Wasserstoff durch eine Lösung, welche im Liter 0,1 Mol. Palladiumchlorid und 2 Mol. Kochsalz enthält, wurde zwar bei 20° etwas Palladium an der Wand des Gefäßes als Beschlag abgesetzt, eine Trübung durch rasche Palladiumabscheidung wie in den meisten anderen Fällen trat aber hier überhaupt nicht ein. Manche Lösungen von Palladiumdoppelsalzen sind gegen stundenlanges Durchleiten von Wasserstoff nicht empfindlich, während die Reduktion durch Kohlenoxyd rasch eintritt. Es sind hauptsächlich Lösungen, welche als Anion Sulfit und solche, welche als Anion Phosphat enthalten, hervorzuheben. Das Nitrit-Ion

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ E. P. 341269 und 379304; vergl. diese Ztschrft. 97, 427 (1934). — ³⁾ Compt. rend. 126, 646 (1898).

liefert Doppelverbindungen, welche durch Wasserstoff sehr langsam reduziert werden.

Die in Betracht kommenden sulfithaltigen Lösungen enthalten das Doppelsalz $\text{PdSO}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, welches von F. Wöhler¹⁾ zuerst beschrieben worden ist und sowohl durch schweflige Säure als auch durch Natronlauge gelöst werden kann. Beim Einleiten von SO_2 in Lösungen von Na_2PdCl_4 tritt dieses Salz auf, löst sich aber bei weiterem Einleiten von SO_2 . Löst man 0,3 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ccm einer 0,1 m-Lösung von Na_2PdCl_4 , so wird die bräunliche Färbung der Lösung aufgehellt. Aus dieser Lösung wird Palladium rasch durch Wasserstoff abgeschieden. Löst man jedoch 0,9 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ccm 0,1 m-Lösung von Na_2PdCl_4 auf, so bildet sich vorübergehend das weiße Doppelsalz, doch löst sich dasselbe bald zu einer hellgelben Flüssigkeit. Bei einstündigem Durchleiten von Wasserstoff bei 20° C war keine Einwirkung zu beobachten. Es ist sehr bemerkenswert, daß der Zusatz von Na_2SO_3 in geringer Menge die Reduktion beschleunigt, in größerer Menge aber verhindert. Die letztere Lösung (10 ccm 0,1 m- Na_2PdCl_4 -Lösung + 0,9 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) reagiert mit Kohlenoxyd rasch.

Mit einer Flüssigkeit, welche auf 100 ccm Wasser 3,5 g PdCl_2 , 2,4 g NaCl und 9 g wasserfreies Natriumsulfit enthielt, wurden in einer Gaspipette Versuche angestellt. Es zeigte sich, daß reiner Wasserstoff von dieser Lösung nicht absorbiert wird. Kohlenoxyd wurde langsam absorbiert. 68,4 ccm Kohlenoxyd von 96,7% Gehalt wurden in einer Hempelpipette etwa 5 Minuten lang mit der Flüssigkeit gut geschüttelt, 56,4 ccm Gas wurden zurückgemessen. In diesem Gasrest konnte CO_2 nachgewiesen werden. In der Lösung war Palladium ausgeschieden und diese gebrauchte Lösung nahm auch etwas Wasserstoff auf. In Gasgemischen, welche nur Luft und wenig Kohlenoxyd enthalten, kann mit Palladiumchlorürlösung, die sowohl Natriumsulfit, als auch Natriumacetat als Zusatz enthält, das Kohlenoxyd in gleicher Weise bestimmt werden, wie es nach Brunck mit Hilfe von Palladiumchlorürlösung, welche nur mit Natriumacetat versetzt ist, geschieht. Ein Erlenmeyerkolben von bekanntem Inhalt, mit einem doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen, wird mit dem Gas gefüllt; unter teilweiser Lüftung der Glasstäbe, welche die Bohrungen verschließen, werden 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 0,05 Mol. PdCl_2 , 0,2 Mol. Na_2SO_3 und 0,4 Mol. CH_3COONa enthält, eingefüllt. Nach mehrstündigem Stehen, unter häufigem Schütteln bei Gegenwart von Glasstäbchen zur Erhöhung der Oberfläche, wird das abgeschiedene Palladium abfiltriert und gewogen. Bei entsprechender Umrechnung des Gasvolumens auf Null Grad und 760 mm Druck, unter Berücksichtigung des Volumens der verwendeten Flüssigkeit kann aus dem Gewicht des

¹⁾ Ann. der Chem. 174, 199 (1874).

Palladiums der Prozentgehalt des Gases an CO berechnet werden. Es wurde gefunden:

	Mit Sulfitlösung bestimmt	Nach der Herstellung des Gases berechnet
	% CO	% CO
I.	1,01	1,07
II.	0,969	0,976

Der Zusatz von Sulfit neben Acetat verlängert die Zeitdauer, welche zum vollständigen Ablauf der Reaktion gebraucht wird. Er ist bei Gemischen aus Luft und Kohlenoxyd allein nicht nötig, ermöglicht aber, auch Gasgemische zu untersuchen, welche gleichzeitig Wasserstoff enthalten.

Sogar Mischungen aus Wasserstoff und Kohlenoxyd können auf ganz gleiche Weise untersucht werden. Verwendet wurde Wasserstoff, welcher, aus den Volumverhältnissen bei der Herstellung berechnet, 1,04% Kohlenoxyd und 0,3% Luft enthielt. Gefunden wurde mit Sulfit-salz 1,05% Kohlenoxyd. Palladiumchlorürlösungen, welche nur Natrium-sulfit als Zusatz enthalten, werden zwar von Kohlenoxyd ebenfalls bald getrübt, doch ist die Dauer der vollständigen Ausfällung der entsprechenden Palladiummenge so groß, daß nur qualitative Vergleichs-versuche gemacht werden konnten. Ein Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* Inhalt wurde mit reinem Wasserstoff gefüllt, ein anderer mit einem Gemisch aus 99% Wasserstoff und 1% Kohlenoxyd. Die Kolben waren auf die früher angegebene Weise verschlossen. Es wurden je 50 *ccm* einer Lösung, die 0,08 Mol. PdCl_2 und 0,2 Mol. Na_2SO_3 (wasserfrei) im Liter enthielt, hinzugefügt. Nach einer Viertelstunde bei häufigem Schütteln wurde in dem Kolben, welcher auch Kohlenoxyd enthielt, eine dunklere Färbung beobachtet. Mischungen von 99,9% Wasserstoff und 0,1% Kohlenoxyd konnten nicht mehr auf diese Weise von reinem Wasserstoff unterschieden werden.

Zusätze von Natriumthiosulfat zu Palladiumchlorürlösungen liefern dunkelrote Lösungen, aus welchen weder durch Kohlenoxyd, noch durch Wasserstoff Palladium gefällt wird. Sogar Natriumformiat in der Hitze reduziert nicht.

Über das Verhalten von Methan zu Palladiumsalzlösungen sind die Angaben in der Literatur nicht übereinstimmend. Bei 20° C konnte mit reinem Methan keine Einwirkung auf verschiedene Palladiumsalzlösungen erzielt werden. Vergleiche F. C. Phillips¹⁾. Bei 50° wurden Lösungen reduziert, welche Natriumacetat enthielten, bei 100° wurde aus allen verwendeten Lösungen durch Methan Palladium ausgefällt. Äthylen wirkt, wie bekannt, stark reduzierend. Acetylen liefert bei 20° nicht Palladium, sondern einen roten, von H. Erdmann und O. Makowka²⁾ untersuchten Niederschlag.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 16, 163, 255, 340, 406 (1894). — ²⁾ Diese Ztschrift. 46, 141 (1907).

Weitere Bemerkungen.

Auch Lösungen von Silbersalzen werden zum Nachweis von Kohlenoxyd verwendet. Bei Schüttelversuchen im Erlenmeyerkolben konnte Kohlenoxyd in Luft mit folgenden beiden Lösungen bis zu einer Verdünnung von 1:50000 nachgewiesen werden. Entweder a) 12 g AgNO_3 , 40 g KOH und 8,5 g NH_3 im Liter, oder b) 1 Mol. Methylamin und 0,2 Mol. AgNO_3 im Liter. Das Versetzen von ammoniakalischen Silbernitratlösungen mit Kali- oder Natronlauge zur Erhöhung der Empfindlichkeit für Kohlenoxyd wurde unter anderem bei der Herstellung der Röhren nach J. Thiele angewendet. Siehe z. B. H. Kast und H. Selle¹⁾. Die günstige Wirkung der Vermeidung von anderen Anionen als OH' hebt R. Stauer²⁾ hervor. W. Manchot und Mitarbeiter verwendeten von den organischen Aminen besonders Pyridin und gaben Verfahren zur Bestimmung von Kohlenoxyd neben Wasserstoff an. Starke Komplexbildner, wie CN -Ion verhindern die Ausfällung von Silber durch Kohlenoxyd gänzlich.

Zur Verwendung von Goldchloridlösungen sei nur bemerkt, daß der ungünstige Einfluß vorhandener Salzsäure auf die Empfindlichkeit gegenüber Kohlenoxyd hier von großer Bedeutung ist.

Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß, den verschiedene Zusätze auf die Empfindlichkeit von Palladiumchlorürlösungen gegenüber Kohlenoxyd besitzen, besprochen. Auch wird der Einfluß von Wasserstoff und Methan auf derartige Lösungen in Betracht gezogen. Mit Palladolösungen, welche Natriumsulfit enthalten, konnten auch quantitative Bestimmungen ausgeführt werden. Silber- und goldhaltige Flüssigkeiten werden kurz erwähnt.

Über eine Bestimmung des Wismuts mit Naphthochinolin.

Von

Friedrich Hecht und Richard Reissner.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 8. Juli 1935.]

Vor einigen Jahren veröffentlichten R. Berg und O. Wurm³⁾ eine Arbeit über die Bestimmung des Cadmiums mit Hilfe von β -Naphthochinolin in jodwasserstoffsaurer Lösung. Nach ihren Untersuchungen liefern α - und β -Naphthochinolin in Gegenwart von Cl -Ionen mit einer

¹⁾ Glückauf **62**, 804 (1926); vergl. diese Ztschrft. **75**, 44 (1928). —

²⁾ Österr. Patent Nr. 126221 (1932). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927); vergl. diese Ztschrft. **98**, 287 (1934).

beschränkten Anzahl von Metallen wenig lösliche Niederschläge, die metallhalogenwasserstoffsaurer Salze des α - und β -Naphthochinolins, welche analytische Verwendung finden können. In der Reihenfolge Cl, Br, J, CNS-Ion nimmt die Beständigkeit und Schwerlöslichkeit zu. In Gegenwart von Cl-Ion werden nach Angabe der beiden Autoren von den Metallen nur Quecksilber und Wismut gefällt, in bromid- oder jodidhaltiger Lösung außer diesen beiden noch das Cadmium. Dies veranlaßte uns, vor allem in Erwägung des zu erwartenden günstigen Umrechnungsfaktors, zu dem Versuch, eine Trennungs-, mindestens aber eine Endbestimmungsmethode des Wismuts sowohl makro- als auch namentlich mikroanalytischer Natur auszuarbeiten, um so mehr, als im Hinblick auf die geplante Mikroanalyse sulfidischer Erze eine zuverlässige Mikromethode dieser Art sehr erwünscht schien.

Eine Trennung des Wismuts in mineralsaurer Lösung von den übrigen in Frage kommenden Gliedern der Schwefelwasserstoffgruppe (Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn) mit Hilfe von α -Naphthochinolin schien jedoch, sowohl auf Grund der Angaben von R. Berg und O. Wurm als auch nach eigenen Versuchen, nur nach „Maskierung“ der Elemente Kupfer, Antimon und Zinn möglich. Nun berichten R. Berg und O. Wurm (a. a. O.) in ihrer Arbeit betreffend die Fällung und Bestimmung des Cadmiums als $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2CdJ_4$ mit β -Naphthochinolin¹⁾ über eine Trennung des Cadmiums von Zinn und Antimon unter Ammonoxalat- bzw. Natriumtartratzusatz. Wir berücksichtigten diese Möglichkeit bei der Ausarbeitung unserer Bestimmungsmethode zunächst dadurch, daß wir von vornherein mit Weinsäurezusatz arbeiteten. In derselben Arbeit führen die beiden Autoren ferner eine Trennung des Wismuts vom Kupfer mittels 8-Oxychinolins in jodwasserstoffsaurer Lösung unter Zusatz von Pyridin an, und wir dachten anfangs an die Zweckmäßigkeit, diesbezügliche Versuche auch unter Anwendung von α -Naphthochinolin nach Ausarbeitung der Wismut-Einzelbestimmung durchzuführen. Das Endergebnis scheint allerdings weitere derartige Versuche nicht zu lohnen.

Es sei hier vorweggenommen, daß sich aus unseren Versuchen an einer genau eingestellten Wismutlösung die Wahrscheinlichkeit ergab, daß der bei der Fällung des Wismuts mittels α -Naphthochinolins in jodwasserstoffsaurer Lösung sich ergebende Niederschlag die folgende Zusammensetzung habe: $(C_{13}H_9N) \cdot HBiJ_4$, ganz analog der von R. Berg und O. Wurm (a. a. O.) beschriebenen Bestimmungsform $(C_9H_7ON) \cdot HBiJ_4$. Die Zusammensetzung der Cadmium- β -Naphthochinolinverbindung ist nach denselben Autoren: $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2CdJ_4$.

I. Vorversuche zur Fällung.

Wir bemühten uns zunächst, eine gravimetrische Fällungsvorschrift

¹⁾ Für unsere Versuche stand uns nur α -Naphthochinolin zur Verfügung.

auszuarbeiten, welche der von R. Berg und O. Wurm¹⁾ für das Cadmium angegebenen möglichst analog sein sollte. Wir hofften, durch Fällung des Wismuts bei Gegenwart von Weinsäure eine Trennung von Zinn und Antimon zu erzielen. Diese Versuche scheiterten jedoch daran, daß der Niederschlag von jodwasserstoffsauerm Wismutnaphthochinolin durch ein Naphthochinolintartrat verunreinigt war. Durch genaue Dosierung der Menge des angewendeten Waschwassers gelang es allerdings, richtige Auswägen zu erhalten, doch handelte es sich dabei um eine Kompensation auswaschbarer Bestandteile des Niederschlages mit dem verunreinigenden Naphthochinolintartrat, welche zum Zwecke eben dieser Dosierung des Waschwassers vor allem eine ziemlich weitgehende Kenntnis der vorhandenen Wismutmenge voraussetzte. Diese Versuche bildeten einerseits einen Beitrag für die bekannte Möglichkeit, unter Einhaltung ganz bestimmter Arbeitsbedingungen trotz einer beträchtlich von der Formel abweichenden Zusammensetzung eines Niederschlages doch richtige Resultate zu erzielen. Andererseits war jedoch die Ausfällung als jodwasserstoffsäure Naphthochinolinverbindung²⁾ quantitativ, da sich im Filtrat mit Schwefelwasserstoff kein Wismut mehr nachweisen ließ. Durch besondere Versuche hatten wir vorher festgestellt, daß die Anwesenheit des Naphthochinolins die Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht verhindert.

Um nun die Bildung dieses Tartrats zu vermeiden, wurde eine neue Versuchsreihe ohne Weinsäurezusatz durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt II beschrieben ist. Damit mußten wir allerdings auf die Möglichkeit einer Trennung des Wismuts von Antimon und Zinn im Sinn von R. Berg und O. Wurm verzichten.

II. Endgültige Fällungsvorschrift und Beleganalysen.

Für die folgenden Versuche bereiteten wir uns eine Wismut-Standardlösung durch Lösen einer bestimmten Menge Bismutum subnitricum (p. a. Kahlbaum „mit Garantieschein“) in 10%iger Salpetersäure. Die Stellung erfolgte durch Fällung des Wismuts mit Ammoncarbonat als basisches Carbonat und Verglühen desselben im Sintertiegel zu Bi_2O_3 . Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen. Im Hinblick auf die ursprünglich beabsichtigte Anwendung der Methode bei Mineralanalysen sind hier und in allen späteren Tabellen alle Werte als Wismutoxyd angegeben. Bei der Einstellung der Lösung ergaben sich demnach die nachstehenden Werte:

30 ccm der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung entsprachen . . .	0,0826 ₅ g Bi_2O_3
30 ccm der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung entsprachen . . .	0,0826 ₅ g Bi_2O_3
30 ccm der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung entsprachen . . .	0,0826 ₅ g Bi_2O_3
demnach entsprachen 10 ccm der Lösung . . .	0,0275 ₅ g Bi_2O_3

Derart gut übereinstimmende Resultate bei der Bestimmung von Wismutgehalten waren nur bei Verwendung von Sintertiegeln an Stelle

¹⁾ Diese beiden Autoren titrieren nach Fällen und Auswaschen des Niederschlages das darin enthaltene Jodid, ohne zu wägen. — ²⁾ Im folgenden wird zur Abkürzung statt „Naphthochinolin“ die kürzere Bezeichnung „Naphthin“ (analog der Abkürzung „Oxin“ für „8-Oxychinolin“) gebraucht werden.

von Papierfiltern zu erhalten, wodurch jede Reduktion durch Filterkohle von vornherein vermieden war. Filtration durch Papierfilter und Veraschen ergab trotz nachfolgendem Abrauchen mit Salpetersäure und schwachem Glühen keine so gute Übereinstimmung.

Die folgende Fällungsvorschrift zeigt, auf welche Weise die Schwierigkeiten bei der Einstellung der richtigen Säurekonzentration überwunden wurden: das endgültige Fällungsvolumen nach Zusatz sämtlicher Fällungsreagenzien soll für 10 mg Wismut etwa 30 ccm betragen. Das Wismut soll in Form einer $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung vorliegen, welche 3% freie Schwefelsäure enthält. Liegt die Lösung nicht als Sulfat vor oder besitzt sie nicht annähernd diese Säurekonzentration, so dampft man sie zur Trockne ein, nimmt mit der entsprechenden Schwefelsäuremenge auf, erhitzt bei Anwesenheit anderer, flüchtiger Säuren (Salpetersäure, Salzsäure usw.) bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen und verdünnt auf das entsprechende Volumen mit Wasser. Nun wird für je 10 mg Wismut mit 3–3½ ccm der 2,5%igen Naphthinsulfatlösung¹⁾ und etwa ½ ccm einer 10%igen Lösung von schwefliger Säure versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Bei kleingestellter Flamme werden nun 5–6 ccm 0,2 n-Kaliumjodidlösung tropfenweise unter beständigem Rühren zugefügt. Danach wird noch einmal kurz zum Sieden erhitzt, worauf man bis auf Zimmertemperatur abkühlen läßt. Nach dem Erkalten wird durch einen A_1 -Sintertiegel²⁾ filtriert und für je 10 mg Wismut 2mal mit je 3 ccm der Waschflüssigkeit³⁾ gewaschen. Man kann ohne weiteres auch etwas mehr Waschflüssigkeit anwenden, da der Niederschlag in derselben praktisch unlöslich ist. Nach scharfem Absaugen wird noch für je 10 mg Wismut mit 5–6 ccm kaltem Wasser in mehreren Portionen gewaschen, wobei zu beachten ist, daß der Niederschlag beim Auswaschen mit einem Glasstab im Tiegel mehrmals aufgerührt wird. In der von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig⁴⁾ beschriebenen Apparatur wird nunmehr lufttrocken gesaugt, der Tiegel an der Außenseite zuerst mit einem feuchten, dann mit einem trockenen Rehllederlappen gut abgewischt und nach ¾–1stündigem Stehen in der Waage (der Tiegel darf natürlich nicht vor der Wägung in einen Exsiccator gestellt werden) gewogen.

1) Siehe die Fußnote 2, S. 90. 2,5 g α -Naphthin wurden nach R. Berg und O. Wurm in einem Gemisch von 1,3 ccm konz. Schwefelsäure + 3 ccm Wasser gelöst; das Ganze wurde auf 100 ccm verdünnt. — 2) Es ist unbedingt notwendig, A_1 -Tiegel zu verwenden; die größeren Poren eines A_2 -Tiegels z. B. lassen den Niederschlag, der ähnlich fein ist wie der bekannte von CuCNS , leicht durch. — 3) Analog der Vorschrift von R. Berg und O. Wurm werden 10 ccm der 2,5%igen α -Naphthinsulfatlösung + 5 ccm der 0,1 n-KJ-Lösung + ½ ccm der 10%igen H_2SO_3 -Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die schweflige Säure wird zugesetzt, um die Oxydation der leicht oxydierbaren, dem Wismutniederschlag anhaftenden Reste von Fällungsflüssigkeit während des Waschens hintanzuhalten. — 4) Diese Ztschrft. 86, 98 (1931).

Die nachstehende Tabelle zeigt die nach dieser Vorschrift erhaltenen Resultate:

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>g</i>	Auswage $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}) \cdot \text{HBiJ}_4$ <i>g</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>g</i>
1	0,0137 ₇	0,0534	0,0138 ₇
2	0,0137 ₇	0,0533 ₅	0,0138 ₆
3	0,0275 ₅	0,1058 ₅	0,0275 ₀
4	0,0275 ₅	0,1062	0,0275 ₉
5	0,0275 ₅	0,1061 ₅	0,0275 ₈
6	0,0551	0,2128	0,0552 ₉
7	0,0551	0,2124 ₅	0,0552 ₀
8	0,0551	0,2122 ₅	0,0551 ₅
9	0,0551	0,2123	0,0551 ₆
10	0,0826 ₅	0,3168 ₅	0,0823 ₁
11	0,0826 ₅	0,3186 ₅	0,0827 ₉
12	0,0826 ₅	0,3180 ₅	0,0826 ₃
13	0,0826 ₅	0,3188 ₅	0,0828 ₄
14	0,1102	0,4269	0,1109 ₀
15	0,1102	0,4254 ₅	0,1105 ₀

Eine Reihe weiterer Versuche galt der Bestimmung von Mengen unterhalb 15 *mg* Bi_2O_3 , um die Brauchbarkeit der Methode bis zu solchen Mengen hinab zu prüfen, welche bereits mikroanalytischer Bestimmung zugänglich sind. Bei diesen Bestimmungen wurde ein für alle Wismutmengen gleiches Envolumen von etwa 20 *ccm* bei der Fällung eingehalten. Diese erfolgte analog denen größerer Mengen unter Anwendung äquivalenter Zusätze von Fällungsmittel. Ein kleiner Unterschied gegenüber der früheren Vorschrift für gewöhnliche Makrobestimmungen bestand darin, daß beim schließlichen Auswaschen mit Wasser für je 2 *mg* Bi_2O_3 $1\frac{1}{2}$ —2 *ccm* Wasser (also etwas mehr) verwendet wurden. Im nachstehenden sind die Resultate dieser Halbmikrobestimmungen angegeben:

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>mg</i>	Auswage $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}) \cdot \text{HBiJ}_4$ <i>mg</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>mg</i>
1	13,7 ₇	53,0	13,7 ₇
2	13,7 ₇	53,0 ₅	13,7 ₈
3	5,5 ₁	21,1 ₅	5,4 ₉
4	5,5 ₁	21,4	5,5 ₆
5	2,0 ₄	7,8 ₅	2,0 ₄
6	2,0 ₄	7,8 ₅	2,0 ₄

Bei den Bestimmungen 3–6 wurde die Wismutlösung mittels einer in Hundertstel *ccm* eingeteilten Mikrobürette abgemessen (die Tausendstel *ccm* waren noch abschätzbar). Das Volumen der angewendeten Wismutlösung war bei den Bestimmungen 3 und 4 je 2 *ccm*, bei den Bestimmungen 5 und 6 je 0,74 *ccm*.

III. Bestimmung des Wismutgehaltes des wismutjodwasserstoffsäuren α -Naphthins.

Die aus allen im Abschnitt II erwähnten Bestimmungen erhaltenen luft-trockenen Niederschläge wurden gesammelt und homogen gemischt. Von diesem Präparat wurden zwei Einwagen gemacht, um seinen Wismutgehalt zu ermitteln und die durch obige Versuche wahrscheinlich gemachte Formel unter Beweis zu stellen. Wegen der verhältnismäßig leichten Flüchtigkeit von Bi_2O_3 ¹⁾ kam eine direkte Veraschung von vornherein nicht in Frage. Wir versuchten daher zunächst, die Zerstörung der organischen Substanz mit Perchlorsäure zu bewerkstelligen. Die Zersetzung verlief in diesem Fall jedoch zu stürmisch, beinahe explosionsartig, und kam daher für analytische Zwecke nicht in Frage. Hingegen ergab Erhitzen mit Perhydrol + konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad genügend weitgehende Zersetzung, so daß nach Abrauchen des eingedampften Zersetzungsrückstandes mit Salzsäure sich eine klare farblose Lösung ergab, aus welcher nach Verdünnen mit Wasser das Wismut durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt werden konnte. Daß bei dieser Behandlung mit Perhydrol + Salpetersäure der wismutjodwasserstoffsäure Komplex zerstört wird, ist wohl mit Sicherheit zu erwarten und einen Hinweis darauf bildet die anfangs auftretende stürmische Entwicklung von Joddämpfen. Eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz zu CO_2 , H_2O und N_2 ist jedoch auf diesem nassen Weg wohl selbst durch wiederholtes Behandeln mit den genannten Reagenzien nicht zu bewerkstelligen²⁾, doch ist als sicher anzunehmen, daß das Wismut nach der Zersetzung als Wismut-Ion vorliegt und in dieser Form mit Schwefelwasserstoff als Sulfid quantitativ abgeschieden werden kann³⁾. Zur Kontrolle dafür, ob das Wismut auch wirklich vollständig als Sulfid gefällt wurde, dampften wir das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung zur Trockne ein, nahmen mit etwas Schwefelsäure und Wasser auf und prüften mit Naphthinsulfat und Kaliumjodid auf die Anwesenheit von Wismut; die Probe fiel vollkommen negativ aus.

¹⁾ Bi_2O_3 erleidet bekanntlich beim Erhitzen oberhalb seines Schmelzpunktes geringe Verluste (Schmelzp. = etwa 900° ; Joly); G. H. Bailey, Journ. of Chem. Soc. (London) **51**, 680 (1887). — ²⁾ α -Naphthin geht bei gelinderer Oxydation (CrO_3 in Eisessig) in α -Naphthochinolinchinon, bei stärkerer Oxydation (KMnO_4) in 2-Phenylpyridindicarbonsäure (Bz-2, Py-3) über; Zd. H. Skraup und A. Cobenzl, Monatsh. f. Chem. **4**, 461, 463 (1883). Die 2-Phenylpyridindicarbonsäure löst sich unzersetzt in rauchender Salpetersäure; F. Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie, IV, 3. Aufl., S. 384 (1899). — ³⁾ Auch aus Analogiegründen ist an der Fällbarkeit kaum zu zweifeln, da die Erfahrung gelehrt hat, daß nach der Zerstörung von Metalloxin-Niederschlägen (z. B. Uran- oder Aluminiumoxin) mit Perhydrol und Salpetersäure (wobei Abbau des organischen Restes mindestens bis zu Naphthalsäure, bezw. Pyridincarbonsäure erfolgen dürfte) die abermalige Fällung des betreffenden Metalles mit Oxin ohne weiteres möglich ist.

Das gewaschene Wismutsulfid wurde in Salpetersäure (1:2) gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Salpetersäure abgeraucht, in wenig Salpetersäure und etwa 400 *ccm* Wasser gelöst und die Fällung des Wismuts mit Ammoncarbonat als basisches Carbonat durchgeführt (doppelte Fällung). Dann wurde im Sintertiegel zu Oxyd verglüht und gewogen. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle enthalten.

Tabelle.

Nr.	Einwage ($C_{13}H_9N$). $HBiJ_4$ <i>g</i>	Auswage Bi_2O_3 <i>g</i>	Gehalt an Bi_2O_3 %
1	0,4592	0,1185 ₅	25,82
2	0,4243 ₅	0,1099	25,90

Der nach der Formel zu erwartende, „theoretische“ Faktor beträgt 0,2598 für Bi_2O_3 , wird also durch obige Gehaltsbestimmungen ausreichend gestützt.

IV. Löslichkeit.

Im Laufe der Serienanalysen zeigte sich die Notwendigkeit, beim Auswaschen des Niederschlages mit reinem Wasser zwecks Entfernung der letzten Reste der Fällungsflüssigkeit die Menge des hierzu verwendeten Wassers entsprechend der jeweiligen Menge des Niederschlages ziemlich genau abzumessen und diese Menge an Waschwasser nicht zu überschreiten, da sonst merkbare Mengen des Niederschlages gelöst wurden. Es war jedoch auch bei starkem Überschreiten der vorgeschriebenen Menge im Waschwasser weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Naphthinsulfat + Kaliumjodid Wismut-Ion nachweisbar; demnach lag die Annahme nahe, daß sich aus dem Komplex bloß $(C_{13}H_9N) \cdot HJ$ und gegebenenfalls HJ oder $C_{13}H_9N$ herauslösen, während das Wismut selbst als basisches Salz ($BiOJ$) im Filter zurückbleibt. Gestützt wurde diese Annahme durch die Beobachtung, daß nach oftmaligem (etwa 10maligem) Durchwaschen mit reinem Wasser dieses sowohl mit $AgNO_3$ die Reaktion auf J' , als auch mit $Bi_2(SO_4)_3$ die Reaktion auf $(C_{13}H_9N) \cdot HJ$ gab. Wir unternahmen deshalb eine zahlenmäßige Bestimmung dieser teilweisen Löslichkeit des Wismut-Naphthinniederschlages. Hierbei war es nicht angängig, etwa die in Lösung gegangene Jodidmenge zu bestimmen, da ja das Verhältnis der Anteile der beiden gelösten Komponenten $(C_{13}H_9N)$ und HJ im Waschwasser zueinander unbekannt war. Wir mußten daher zu der indirekten Methode der Bestimmung lediglich des Gewichtsverlustes nach Auslaugen mit Wasser greifen.

Ausführung: Eine genaue Einwage von etwa 0,1 *g* wismutjodwasserstoffsauerm Naphthin wurde in einem Becherglas mit 100 *ccm* Wasser versetzt und unter oftmaligem Aufrühren 2 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde durch einen lufttrocken gewogenen Sintertiegel filtriert.

wobei der Niederschlag mittels des Filtrates quantitativ auf das Filter gebracht wurde. Zum Schlusse wurde scharf abgesaugt, lufttrocken gemacht und ausgewogen. Der Gewichtsverlust gegenüber der Einwage ergab den in Lösung gegangenen Anteil des Niederschlages.

Einwage an $(C_{13}H_9N) \cdot HBiJ_4$. . 0,1191 g

Auswage an ungelöstem Rückstand 0,0849 „

Ausgelaugte Substanzmenge . . . 0,0342 g (in 100 *ccm* Wasser)

Daraus berechnet sich eine Löslichkeit von 0,342 g in 1 l Wasser von Zimmertemperatur (20°).

Eine derart große Löslichkeit könnte die nach der neuen Methode erhaltenen guten Resultate unserer Wismutbestimmungen zweifelhaft erscheinen lassen. Doch ist anzunehmen, daß die durch die Löslichkeit verursachten Verluste beim schnellen Durchwaschen durch einen Sinteriegel, wie dies bei Ausführung der Wismutbestimmungen erfolgt, beträchtlich geringer sein dürften, als wenn man den Niederschlag einer 2tägigen Einwirkung von Wasser aussetzt, auch wenn in beiden Fällen dasselbe Volumen an Lösungsmittel zur Anwendung gelangt. Beispielsweise wäre nach obiger Löslichkeitsbestimmung bei einer Auswage von 0,1062 g¹⁾ an Bi-Naphthinverbindung (entsprechend 0,0275₉ g Bi_2O_3), wobei mit 14 *ccm* Wasser gewaschen worden war, ein Substanzverlust von 4,8 mg anzunehmen. Dies erscheint in Anbetracht der guten Übereinstimmung mit dem Sollwert (s. d.) sehr unwahrscheinlich.

Um die wahren Bedingungen beim Auswaschen mit Wasser, wie sie bei unseren Bi-Bestimmungen vorlagen, möglichst nachzuahmen, wurde eine Einwage von etwa 0,1 g an wismutjodwasserstoffsäurem Naphthin in einen lufttrocken gewogenen Sintertiegel gebracht und dort mit 70 *ccm* reinem Wasser in fünf gleichen Portionen gewaschen. Es wurde also 5 mal soviel Wasser zum Auswaschen verwendet wie im Ernstfall.

Einwage an $(C_{13}H_9N) \cdot HBiJ_4$ 0,1117 g

Auswage an ungelöstem Rückstand . . 0,1012 g

Ausgelaugte Substanzmenge 0,0105 g (in 70 *ccm* Wasser).

entsprechend der bedeutend geringeren Löslichkeit von 0,150 g in 1 l.

Der Substanzverlust bei 14 *ccm* Waschwasser wäre dann etwa 2,1 mg, demnach eine Menge, von der in bezug auf obige Auswage wohl angenommen werden könnte, daß sie sich beim Auswaschen mit den ursprünglich im scharf abgesaugten Niederschlag noch befindlichen Resten an Fällungsflüssigkeit ziemlich annähernd kompensiert. Doch wiesen im folgenden beschriebene Versuche noch auf eine wahrscheinlichere Erklärungsmöglichkeit hin.

¹⁾ Ist der Tabelle auf Seite 92 entnommen; s. d. Best. Nr. 4.

V. Ergebnisse nach Trocknung des Niederschlages bei 105°.

Es war von Interesse, zu untersuchen, welche Ergebnisse das Trocknen der Niederschläge von wismutjodwasserstoffsäurem Naphthin bei 105° zeitigen würde. Zu diesem Zweck wurden die Niederschläge erst lufttrocken gewogen und hierauf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Als Trockenzeit genügte im allgemeinen 1—1½ Stunde. Der Tiegel samt Niederschlag wurde hierauf im Exsiccator erkalten gelassen und nach dem Herausnehmen möglichst rasch gewogen. Hierbei ergab sich gegenüber der Auswage an lufttrockenem Niederschlag eine Gewichtsverminderung, welche jedoch durch 1—2ständiges Stehenlassen an der Luft durch eine fast vollkommen gleich große Gewichtszunahme wieder ausgeglichen wurde.

Tabelle.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Nr.	An- gewendet Bi ₂ O ₃	Auswage lufttrocken (C ₁₃ H ₉ N).HBiJ ₄	Auswage nach Trocknen bei 105° *)	Auswage nach 1—2 Stdn. Stehenlassen an der Luft	Gefunden Bi ₂ O ₃ laut Kolonne V
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1	0,0275 ₅	0,1061 ₅	0,1044	0,1060	0,0275 ₃
2	0,0551	0,2153	0,2080	0,2117	0,0550 ₀
3	0,0826 ₅	0,3188 ₅	0,3127 ₅	0,3184	0,0827 ₃

*) Sofort nach der Entnahme aus dem Exsiccator gewogen.

Dieses Verhalten des wismutjodwasserstoffsäuren Naphthins weist auf einen konstanten Wassergehalt (etwa 1 H₂O) des lufttrockenen Niederschlages hin, der beim Trocknen bei 105° eingebüßt, beim Stehen an der Luft wieder zurückgewonnen wird. Zum Teil erklärt dieses Verhalten auch die Verhältnisse beim Auswaschen des Niederschlages mit Wasser: der Niederschlag von der Formel (C₁₃H₉N).HBiJ₄ ist stark hygroskopisch, vermag aber nur eine ganz bestimmte Menge Wasser aufzunehmen. Um nun zu einer Auswage möglichst entsprechend der Formel (C₁₃H₉N).HBiJ₄ zu gelangen, muß die dem Niederschlag anhaftende Fällungsflüssigkeit und noch außerdem ebensoviel an (C₁₃H₉N).HJ aus dem Niederschlag herausgewaschen werden, als gewichtsmäßig der Aufnahmefähigkeit desselben für Wasser entspricht. Es ist also das Waschen mit Wasser am Ende der Fällung als ein Kompensationsvorgang zu betrachten, welcher Umstand nicht dazu beiträgt, die Bestimmungsmethode als sehr günstig erscheinen zu lassen, wenn auch bei genauer Einhaltung der früher angegebenen Fällungsvorschrift sehr exakte Resultate erzielt werden können. Als günstig ist hingegen auf jeden Fall der Umstand zu betrachten, daß durch diese Fällungsmethode eine voll-

ständige Entfernung des Wismuts aus einer Lösung gewährleistet ist, da das Wismut selbst beim Waschen mit reinem Wasser auf keinen Fall in die Lösung geht.

VI. Mikrobestimmungen.

Die vorangehend beschriebenen Umstände stellten die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsform für die Mikroanalyse schon im Voraus sehr in Frage. Dessenungeachtet wurden doch einige diesbezügliche Versuche ausgeführt.

Für diese Untersuchungen wurde eine Wismutsulfatlösung verwendet, welche wie folgt hergestellt wurde: 20 *ccm* einer $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, von der 10 *ccm* 0,2753 *g* Bi_2O_3 entsprachen, wurden in einem Jenaer Becherglas zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und bis zum Entweichen von reichlichen Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden war, auf 1 l aufgefüllt. 10 *ccm* dieser so erhaltenen $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung entsprachen demnach 5,507 *mg* Bi_2O_3 bei einer Konzentration von etwa 2,8% an freier Schwefelsäure¹⁾, welche Säurekonzentration auch bei den früher beschriebenen Makrofällungen eingehalten wurde.

Fällungsvorgang: Die Mikro-Wismutsulfatlösung wurde aus einer Mikrobürette (s. oben) in einen lufttrocken gewogenen Mikrofilterbecher abgemessen. Dort wurde für je 1 *mg* Wismut (1,1 *mg* Bi_2O_3) mit 0,2–0,3 *ccm* der 2,5%igen Naphthinsulfatlösung und 1 Tropfen (0,025 *ccm*) einer 10%igen Lösung von schwefliger Säure versetzt. Dann wurde die Mischung auf dem siedenden Wasserbad auf ungefähr 90° erhitzt; unter beständigem Umschütteln des Becherinhaltes wurden in der Hitze tropfenweise für je 1 *mg* Wismut 0,5 *ccm* einer 0,2 n-Kaliumjodid-Lösung hinzugefügt. Nun wurde auf etwa 5 *ccm* verdünnt, noch 1 Minute lang auf dem Wasserbad weiter erhitzt und hierauf zum Abkühlen beiseite gestellt. Sobald die Lösung ungefähr Zimmertemperatur erreicht hatte, wurde abfiltriert und für je 1 *mg* Wismut zuerst 3mal mit wenig Waschflüssigkeit (s. Makrofällungsvorschrift), danach mit 2 *ccm* kaltem Wasser (für je 1 *mg* Wismut) gewaschen. Dann wurde lufttrocken gesaugt²⁾ und gewogen.

Tabelle.

Nr.	Angewendet	Auswage	Gefunden
	Bi_2O_3 <i>mg</i>	$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}) \cdot \text{HBiJ}_4$ <i>mg</i>	Bi_2O_3 <i>mg</i>
1	0,827	3,180	0,825
2	0,551	2,145	0,558
3	0,551	2,119	0,550

Wenngleich diese Ergebnisse recht befriedigend erscheinen, so muß doch erwähnt werden, daß die letzte Stelle in den gefundenen Bi_2O_3 -Werten, [d. s. die Tausendstel *mg* (7)], sehr unsicher ist, da der Niederschlag zu keiner richtigen Gewichtskonstanz gebracht werden kann. Die aufeinander folgenden

¹⁾ Das heißt in 100 *ccm* der Mischung befanden sich 2,8 *g* H_2SO_4 . –

²⁾ In der Apparatur nach F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Brantner, diese Ztschrft. 95, 152 (1933).

Wägungen differierten untereinander beträchtlich (bis zu 22% in der Auswage!) und es mußte aus mehreren Wägungen das Mittel genommen werden. Der Niederschlag läßt also die bei Mikromethoden in erster Linie verlangte gute Gewichtskonstanz ziemlich vermissen. Die beschriebene Bestimmungsmethode kann demnach als Mikromethode nicht empfohlen werden.

VII. Schlußbemerkung.

Wenngleich die im vorangehenden beschriebene Methode in der Hand eines geübten Analytikers zweifellos gute Resultate zu liefern imstande ist (zumindest in der Makroanalyse), so kann doch einerseits schon eine geringe Außerachtlassung in der Ausführungsvorschrift das Ergebnis beträchtlich beeinflussen, anderseits eine Kompensationsmethode niemals ganz befriedigen.

Es sei jedoch erwähnt, daß wir bei der Nachprüfung der von R. Berg¹⁾ angegebenen Methode der Bestimmung des Wismuts mit Oxin zu einer einfachen Fällungsvorschrift gelangten, welche sehr gute Resultate zeitigte. Darüber wird in allernächster Zeit berichtet werden.

Der Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf Oxydations- und Reduktions-Reaktionen.

Von

A. K. Babko, Kiew²⁾.

[Eingegangen am 1. Juli 1935.]

Bei vielen Oxydations-Reduktions-Reaktionen der analytischen Chemie ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen von großer Bedeutung, denn bekanntlich verläuft eine Reihe von Reaktionen in einem sauren Medium in anderer Richtung als in einem alkalischen. So oxydiert Brom in alkalischer Lösung Mn^{II} und Cr^{III} zu Permanganat und Chromat, während dagegen MnO_4' und CrO_4'' in saurer Lösung aus Bromiden das Brom freimachen. In saurer Lösung oxydiert Bleidioxyd Mn^{II} zu MnO_4' ; in alkalischer oxydiert jedoch MnO_4' Blei zu Bleidioxyd. Die Reaktion $3 Sn^{II} + 2 Bi^{III} = 3 Sn^{IV} + 2 Bi$ verläuft nur in alkalischer Lösung. Es ist ja bekannt, daß die Oxydationsstufe häufig stark von der Konzentration der H^+ -Ionen abhängt. Es erschien mir daher notwendig, einige Charakteristika über den Einfluß der Konzentration der H^+ -Ionen auf Oxydations-Reduktions-Reaktionen in der analytischen Chemie, ausgehend vom Grundsatz des Oxydationspotentials, mitzuteilen.

Etwa die Hälfte aller oft vorkommenden Reaktionen, für welche das

¹⁾ Diese Ztschrift. **72**, 177 (1927); Journ. f. prakt. Chemie **115**, 178 (1927).

— ²⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

Potential ausgerechnet ist ¹⁾, verläuft ohne Mitwirkung von H'- oder OH'-Ionen. Ein großer Teil dieser Reaktionen wird in der Analyse häufig angewendet (z. B. $J_2 + 2e = 2J'$ u. a.) und ist eine Veränderung der Konzentration der H'-Ionen (wenigstens innerhalb kleiner Grenzen) bei dieser Reaktion ohne Einfluß auf das Reaktionspotential. In dieser Weise reagieren gewöhnlich Ionen, die eine geringe Wertigkeit besitzen und in der Lösung in Form freier Ionen (nicht aber als Komplex-Ionen) vorhanden sind.

Häufiger sind jedoch an den Oxydations-Reduktions-Reaktionen Ionen von hoher Wertigkeit beteiligt (wie Cr^{6+} , Mn^{7+} usw.). Diese Ionen befinden sich in wäßriger Lösung nicht in freiem Zustand, sondern verbinden sich mit dem Sauerstoff-Ion des Wassers zu Komplex-Ionen (MnO_4' , CrO_4''). Die Reaktionen unter Mitwirkung solcher Ionen bilden fast die Hälfte aller bekannten Oxydations-Reduktions-Reaktionen und werden häufig in der analytischen Chemie verwendet. Sie verlaufen dabei nach dem Schema:



oder

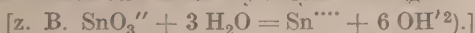


Das Potential einer solchen Reaktion wird nach der Nernstschen Gleichung bestimmt.

$$I \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,058}{n_e} \lg \frac{[O_x] [H']^{n_h}}{\text{Red.}}$$

Das H'-Ion, welches sich mit dem O''-Ion des sauerstoffhaltigen Komplex-Ions verbindet, verringert die Widerstandsfähigkeit des letzteren und erhöht die Konzentration des freien, mehrwertigen Ions (Zentralatom). Daher wird in saurer Lösung das Oxydationspotential erhöht und folglich wirkt das oxydierende Agens in saurer Lösung stärker oder: ein saures Medium begünstigt die Reduktion.

Umgekehrt wird durch Verringerung der H'-Ionen, also durch Übergang zu einem alkalischen Medium die Widerstandsfähigkeit des Sauerstoffkomplexes erhöht und seine Hydrolyse verringert



Daher verringert der Übergang zum alkalischen Medium die Konzentration des mehrwertigen Ions (Zentralatoms)- und ebenso die Oxydationspotentiale, d. h. er vergrößert die reduzierenden Eigenschaften. Folglich kann man sagen: Das reduzierende Agens wirkt in einem alkalischen Medium stärker oder ein alkalisches Medium begünstigt die Oxydation. Der Einfluß der Konzentration der H'-Ionen ist natürlich nicht allein

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., II, S. 1019, (1923); 1. Erg.-Band, S. 550 (1927); 2. Erg.-Band, S. 926—959 (1931). — ²⁾ F. Foerster und M. Dolch, Ztschrft. f. Elektrochem. 16, 599 (1910).

Die beiden Komponenten des Gemisches sind in der Regel in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:20 gemischt. Die Komponenten sind in der Regel in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:20 gemischt. Die Komponenten sind in der Regel in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:20 gemischt.

Die erste Gruppe, die sich in der ersten Phase der Entwicklung befindet, ist die Gruppe der Kinder, die in der ersten Phase der Entwicklung sind. Diese Kinder sind in der ersten Phase der Entwicklung und sind in der ersten Phase der Entwicklung.

Es ist gut zu sein, wenn man sich nicht zu sehr auf die
Erfahrung des Vaters stützt, sondern auch die eigene
Erfahrung zu gebrauchen. Für die vollständige Entwicklung des Kindes ist
Erfahrung der Eltern und der Umgebung, die das Kind
abgeben.

$$\text{II} \quad f = z_0 - \frac{0.056}{z_0} \ln \frac{H}{H_0} - \frac{0.056}{z_0} \ln \frac{r}{r_0}$$

The results are most pronounced for the Baltimore non-white population, who were less than the white population exposed to a CEF. Higher rates of exposure to EF have been associated with a 6-fold increase in the risk that children develop cancer by age 15 years.

$$\text{III} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{I_H}{I_0} \cdot 0.058 \lg [H]$$

Der Wert E_{eff} wird mit Hilfe der gemessenen Dosisleistung E_{eff} und der Dosisleistung E_{eff} der Dosisleistung E_{eff} und der Dosisleistung E_{eff} berechnet.

[illegible]

Es ist zu bemerken, dass die Verurteilung des Verurteilten nicht nur in der Hinsicht, dass er die Verurteilung nicht bestritten hat, sondern auch in der Hinsicht, dass er die Verurteilung nicht bestritten hat, zu berücksichtigen ist.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Die Verurteilung des Verurteilten ist zu berücksichtigen, wenn er die Verurteilung nicht bestritten hat.

Konzentration der Fe^{+++} -Ionen sich auf das n^{-3} fache verringert, aber Fe^{++} nur auf das n^{-2} fache. In dem Moment, wo das Hydroxyd auszufallen beginnt, fängt die gegebene teilweise Oxydations-Reduktions-Reaktion an, sich dem Einfluß der Konzentration der H^+ -Ionen zu unterwerfen. Dieser Einfluß zeigt sich in derselben Richtung wie früher, d. h. $\varepsilon_{\text{S.L.}} > \varepsilon_{\text{B.L.}}$.

Zu demselben Resultat gelangt man bei der Bildung der basischen Salze u. a.

Als Beispiel für andere Nebenreaktionen kann die Reaktion $\text{Sn}^{++++} + 2e = \text{Sn}^{++}$ dienen, welche im alkalischen Medium in die Reaktion: $\text{SnO}_3^{--} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{SnO}_2^{--} + \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Diese letztere unterwirft sich in gewöhnlicher Weise dem Einfluß des Mediums. Interessant ist für das gegebene Beispiel, daß $\varepsilon_{\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}}$ 0,2 Volt, aber $\varepsilon_{\text{SnO}_3^{--}/\text{SnO}_2^{--}} = 0,6$ bis 0,8 Volt beträgt, d. h. der Unterschied zwischen $\varepsilon_{\text{S.L.}}$ und $\varepsilon_{\text{B.L.}}$ nähert sich in diesem Fall dem berechneten Wert in der Gleichung IIIa.

Hieraus ist zu ersehen, daß in allen besprochenen Fällen, wenn nur eine Teilreaktion unter Mitwirkung von H^+ -Ionen oder OH^- -Ionen stattfindet, die Erhöhung des p_{H} -Wertes das Oxydationspotential verringert so daß stets $\varepsilon_{\text{S.L.}} > \varepsilon_{\text{B.L.}}$ ist.

Hinsichtlich des Einflusses des p_{H} -Wertes auf vollständige Oxydations-Reduktions-Reaktionen ($\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$), welche als Resultate zweier Teilprozesse erscheinen ($\text{Ox}_1 \longrightarrow \text{Red}_1$ und $\text{Red}_2 \longrightarrow \text{Ox}_2$), ist es nicht möglich, allgemeine Erklärungen zu geben. Eine qualitative Charakteristik kann man durch den Vergleich von E_1 und E_2 bei gegebenem p_{H} -Wert finden; die Größen E_1 und E_2 lassen sich bequem aus Gleichung III errechnen. Verläuft einer der Prozesse ohne Mitwirkung von H^+ -Ionen oder OH^- -Ionen, so bleiben die obigen Erklärungen bestehen, verlaufen jedoch alle Prozesse unter Mitwirkung von H^+ -Ionen oder OH^- -Ionen, so wird eine Verringerung des p_{H} -Wertes, die die erste Reaktion ($\text{Ox}_1 \longrightarrow \text{Red}_1$) begünstigt, die zweite ($\text{Red}_2 \longrightarrow \text{Ox}_2$) erschweren. Dieser Einfluß zeigt sich gewöhnlich in wechselndem Grade bei verschiedenen Teilreaktionen. Wenn z. B. das oxydierende Agens (Ox_1) stärker dem Einfluß des p_{H} -Wertes unterliegt (d. h. der Teilprozeß $\text{Ox}_1 \longrightarrow \text{Red}_1$ hat durch den Einfluß des Mediums $\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{e}}}$ einen größeren Faktor) als das reduzierende Agens, so geht die Reaktion im saueren Medium weiter. Eine vollständige quantitative Charakteristik läßt sich nur aus der Reaktionskonstante finden, die sich aus ε_{O_1} und ε_{O_2} berechnen läßt. Außerdem spielt in der Praxis bisweilen der Einfluß des p_{H} -Wertes bei der Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes eine große Rolle; dieser Einfluß fällt aber nicht mit dem Einfluß der H^+ -Ionen auf das Reaktionsgleichgewicht zusammen.

Schlußfolgerung.

Ein großer Teil der Oxydations-Reduktions-Reaktionen verläuft ohne Verbrauch von H^+ oder OH^- -Ionen, jedoch nehmen oft Verbindungen mehrwertiger Ionen mit Sauerstoff an den Reaktionen teil. H^+ -Ionen verringern die Beständigkeit dieser Sauerstoffverbindungen und erhöhen dadurch das Oxydationspotential. Daher $\epsilon_{\text{Saure Lsg.}} > \epsilon_{\text{Bas. Lsg.}}$.

Ein saures Medium begünstigt die Reduktion (ein alkalisches — die Oxydation) oder ebenso: das oxydierende Agens wirkt in saurer Lösung stärker, das reduzierende in alkalischer.

Nebenreaktionen, die sich bei einer Veränderung der Reaktion des Mediums abspielen, stören nicht die gegebene Charakteristik.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. N. A. Tananaeff meinen Dank für viele wertvolle Hinweise aus.

Bestimmung der Löslichkeit des Komplexes K_2SiF_6 unter verschiedenen Bedingungen.

Von

A. A. Wassilieff und Nina N. Martianoff.

Karpow-Institut für physikalische Chemie, Moskau.

[Eingegangen am 1. Juli 1935.]

Aus einer großen Anzahl von Vorversuchen zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Fluor in reinen Natriumfluoridpräparaten, die A. A. Wassilieff und S. W. Tschurilin nach einem Verfahren ausführten, welches darin bestand, Fluor in Form von K_2SiF_6 auszuscheiden, dieses Salz dann abzufiltrieren und es mit Alkali volumetrisch zu bestimmen, ergab sich, daß um richtige Resultate nach dieser Methode zu erhalten, außer einer genauen Feststellung sonstiger Bedingungen, in erster Linie erforderlich ist, zuverlässige Daten über die Löslichkeit von K_2SiF_6 unter verschiedenen Bedingungen zu erlangen.

Vorliegende Untersuchung ist dieser Aufgabe gewidmet. Für uns war es dabei nicht von Interesse, unbedingt genaue Löslichkeitswerte zu erhalten, was die Versuche außerordentlich viel komplizierter gestaltet haben würde.

Die Löslichkeit von K_2SiF_6 ist, wie die Ergebnisse der weiter unten angeführten Versuche zeigen, je nach Zusammensetzung der Lösung so erheblichen Änderungen unterworfen, daß eine genaue Bestimmung der Löslichkeit in allen Fällen sich als überflüssig erweisen würde.

Für geringe Löslichkeitswerte üben kleine Abweichungen keinen wesentlichen Einfluß aus; ihre Verwendung zur Einführung von Korrek-

turen der Löslichkeit erübrigt sich bei der Fluorbestimmung nach dem oben erwähnten Verfahren.

Aus diesem Grunde führten wir unsere Versuche ohne Thermostaten, einfach bei Zimmertemperatur ohne Rücksichtnahme auf deren geringe Änderungen (etwa bei 17° C) aus.

Das für unsere Versuche notwendige Salz K_2SiF_6 wurde in üblicher Weise hergestellt. Zu einer Natriumfluoridlösung wurden der Reihe nach Wasserglas, eine gewisse Menge Kaliumchlorid, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion und schließlich Alkohol bis zu einem Gehalt von 50%, hinzugefügt. Der gefällte K_2SiF_6 -Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltriert und gründlich gewaschen. War der Niederschlag zu Versuchszwecken verbraucht, so stellte man neue Anteile her. Für die Versuche wurde sowohl ein vorher an der Luft getrockneter, wie auch ein unmittelbar dem Filter entnommener, feuchter Niederschlag verwendet. Zum Lösen benutzten wir Wasser, das vorher durch langes Kochen von CO_2 befreit und dann unter Verwendung eines Alkaliverschlusses, um CO_2 -Aufnahme aus der Luft zu verhindern, gekühlt wurde.

Zuerst stellten wir Versuche an, um die Löslichkeit in reinem Wasser zu bestimmen.

Über die Löslichkeit von K_2SiF_6 in reinem Wasser sind zuverlässige Literaturangaben vorhanden. Es ist jedoch interessant, von dieser Bestimmung auszugehen, um bei Übereinstimmung der erhaltenen Daten mit denen der Literatur die Zuverlässigkeit der gewählten Methodik festzustellen.

In einen 250 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen wurden K_2SiF_6 im Überschuß und 150 *ccm* Wasser gegeben. Der Kolben wurde mit dem Stopfen verschlossen, während einiger Stunden periodisch geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage filtrierte man und titrierte gemessene Filtratmengen zur Bestimmung der gelösten Menge K_2SiF_6 mit 0,1 *n*-Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein.

Gegen Ende der Titration wurde die Lösung fast zum Sieden erhitzt.

Es ist zu bemerken, daß bei der Bereitung gesättigter Lösungen ohne Erwärmen die Befürchtung, daß eine gewisse Unvollkommenheit der Sättigung entstehe, nicht unbegründet war. Dafür wurde aber die Möglichkeit eines teilweisen Zerfalls des SiF_6^{--} -Ions beim Sieden unter Bildung von HF vermieden. Dieses würde bei der nachfolgenden volumetrischen Bestimmung der K_2SiF_6 -Konzentration Anlaß zu falschen Resultaten geben.

Die Ergebnisse der ausgeführten Bestimmungen sind in der unten angeführten Tabelle zusammengestellt. Der in den Versuchen 1, 2 und 3 erhaltene Löslichkeitswert von K_2SiF_6 in Wasser beträgt im Mittel

Tabelle.

Ergebnisse der Bestimmungen der Löslichkeit von K_2SiF_6 unter verschiedenen Bedingungen.

Versuch-Nr.	Volumen des Filtrats <i>ccm</i>	Verbrauchte NaOH-Lösung <i>ccm</i>	Normalitäts-Koeffizient der NaOH-Lösung	In 100 <i>ccm</i> der Lösung gefunden		
				umgerechnet in		
				K_2SiF_6 <i>g</i>	NaF <i>g</i>	F <i>g</i>
In Wasser ¹⁾						
1	24,43	4,75	0,1070	0,1145	0,1310	0,0593
2	74,38	14,55	0,1070	0,1152	0,1317	0,0596
3	24,43	4,75	0,1070	0,1145	0,1310	0,0593
In 50 ⁰ /igem Äthylalkohol ²⁾						
4	100	0,85	0,08470	0,0040	0,0045	0,0021
5	100	0,75	0,08470	0,0036	0,0041	0,0019
6	48,86	0,42	0,08550	0,0041	0,0046	0,0021
In der gesättigten KNO_3 -Lösung ³⁾						
7	100	1,32	0,08470	0,0049	0,0056	0,0025
8	74,38	0,95	0,08550	0,0048	0,0055	0,0025
In der gesättigten KCl-Lösung ⁴⁾						
9	74,38	0,82	0,08550	0,0048	0,0054	0,0025
In 50 ⁰ /igem Äthylalkohol mit KCl-Beimengung ⁵⁾						
10	48,86	0,25	0,08550	0,0022	0,0025	0,0011
In 50 ⁰ /igem Äthylalkohol mit KCl (2 <i>g</i> je 100 <i>ccm</i>) und HCl (0,5 <i>ccm</i> 0,1 <i>n</i> -Lösung je 100 <i>ccm</i>) -Beimengung.						
11	100	0,8	0,1070	0,0020	0,0023	0,0010
12	100	0,8	0,1070	0,0020	0,0023	0,0010
13	100	0,78	0,1070	0,0019	0,0022	0,0010
Die Löslichkeit von K_2SiF_6 beim Waschen des Niederschlags auf dem Filter mit 50 ⁰ /igem Äthylalkohol, der je 100 <i>ccm</i> 2 <i>g</i> KCl enthält						
14	100	0,2	0,08550	0,0009	0,0010	0,00046
15	100	0,2	0,08550	0,0009	0,0010	0,00046

¹⁾ Es wurde Wasser von Zimmertemperatur verwendet. — ²⁾ Der Alkohol wurde so eingestellt, daß er 50 Gew.-% enthält, und darauf mit Phenolphthalein als Indikator neutralisiert. — ³⁾ Beim Kontrollversuch wurden auf je 100 *ccm* gesättigter KNO_3 -Lösung 0,25 *ccm* NaOH-Lösung verbraucht. — ⁴⁾ Beim Kontrollversuch wurden auf je 100 *ccm* gesättigter KCl-Lösung 0,1 *ccm* NaOH-Lösung verbraucht. — ⁵⁾ Auf 100 *ccm* 50⁰/igen Alkohol wurden 2 *g* KCl hinzugefügt.

0,115 g je 100 *ccm* und stimmt mit den Werten, die andere Verfasser früher gefunden haben, in Grenzen einiger Tausendstel überein. Wie wir bereits oben mitteilten, war der Löslichkeitswert dieses Salzes im Wasser wegen seiner beträchtlichen Größe für uns zur Benutzung bei der Ausarbeitung des Verfahrens der Fluorbestimmung von keinem Interesse. Wir bestimmten ihn ausschließlich, um die Richtigkeit des gewählten Arbeitsganges zu prüfen.

Sodann bestimmten wir die Löslichkeit von K_2SiF_6 in 50%igem Alkohol. Diese Bestimmungen und die weiter unten erwähnten wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie die Bestimmungen mit reinem Wasser. Der Alkohol wurde selbstverständlich vorher unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert. Wie aus den Werten der Versuche 4, 5 und 6 der Tabelle (S. 105) ersichtlich ist, sinkt die Löslichkeit von K_2SiF_6 in 50%igem Alkohol, verglichen mit derjenigen in Wasser, fast auf den dreißigsten Teil, im Mittel bis zu 0,004 g je 100 *ccm*.

Ferner wurde die Löslichkeit von K_2SiF_6 in gesättigten KCl- und KNO_3 -Lösungen bestimmt. Es wurden dabei gleichzeitig blinde Versuche ausgeführt, um den Säuregehalt der gesättigten Lösungen dieser Salze in Abwesenheit von K_2SiF_6 festzustellen. Die Löslichkeitswerte erwiesen sich annähernd von derselben Größenordnung um 0,005 g je 100 *ccm*, etwas höher als die Löslichkeit in 50%igem Alkohol (0,004 g).

Die darauf ausgeführten Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit in 50%igem Alkohol in Gegenwart von KCl zeigten ein bedeutendes Sinken der Löslichkeit, nämlich bis zu 0,002 g je 100 *ccm* (Versuch-Nr. 10).

Fügt man zu 50%igem Alkohol außer KCl noch einige Tropfen Salzsäure, so ergibt sich ein Löslichkeitswert für K_2SiF_6 von derselben Größenordnung wie sie die vorhergehenden Versuche lieferten (Versuche 11, 12 und 13).

Zum Schluß wurden Versuche ausgeführt um den Verlust an K_2SiF_6 beim Auswaschen des Salzes auf dem Filter zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein eben ausgeschiedener K_2SiF_6 -Niederschlag auf ein Filter gegeben, zuerst gründlich mit Wasser und dann mit einer Waschflüssigkeit aus 50%igem Alkohol mit KCl und HCl-Zugaben gewaschen, worauf unter den Trichter ein trockenes Glas gestellt und der Niederschlag mit derselben Flüssigkeit gewaschen wurde. Es erwies sich, daß unter diesen Bedingungen (Versuche 14 und 15) etwa die Hälfte derjenigen Menge K_2SiF_6 sich löst, die als Löslichkeitswert dieses Salzes in der obigen Waschflüssigkeit gefunden wurde.

Die gefundenen Daten der K_2SiF_6 -Löslichkeit ermöglichen eine bessere Inangriffnahme der richtigen Verfahren zur Fluorbestimmung, die auf einer Ausscheidung des Fluors in Form des erwähnten Komplexsalzes begründet sind.

Bestimmung des Fluors in löslichen und unlöslichen Fluoriden durch seine Abscheidung in Form von K_2SiF_6 und nachträgliche Titration dieses Komplexes.

Von

A. A. Wassilieff unter Mitwirkung von Nina N. Martianoff.

Karpow-Institut für physikalische Chemie, Moskau.

[Eingegangen am 1. Juli 1935.]

Die Fähigkeit des Fluors, eine komplexe Säure H_2SiF_6 ¹⁾ zu bilden, benutzten zahlreiche Forscher, um Fluor durch seine Überführung in eine Verbindung dieser Art zu bestimmen. Die meisten Verfasser schließen die Bestimmung durch Titration des erhaltenen Komplexes mit Alkali, wobei die Titrationsverfahren der einzelnen Verfasser sich voneinander wesentlich unterscheiden²⁾. Wir sehen in vorliegender Arbeit von einer kritischen Besprechung dieser Methoden ab, da eine solche zu viel Platz beanspruchen würde.

Zieht man die Angaben der erwähnten Arbeiten, die Versuchsergebnisse, die der Verfasser unter Mitwirkung anderer Mitarbeiter des Laboratoriums (L. D. Finkelstein, S. W. Tschurilin) erhielt, und schließlich die Löslichkeit von K_2SiF_6 unter verschiedenen Bedingungen in Betracht³⁾, so ergibt sich die Möglichkeit, eine genaue Methodik der Bestimmung des Fluors durch seine Abscheidung in Form des Komplexsalzes K_2SiF_6 und nachträgliches Filtrieren und Titrieren des Komplexes fest zu umreißen.

Es sei bemerkt, daß vorliegende Arbeit mit jenen Verfahren nichts gemein hat, die auf der Darstellung und volumetrischen Bestimmung dieses Komplexes innerhalb derselben Lösung ohne vorheriges Filtrieren fußen⁴⁾. Sie wendet ihre Aufmerksamkeit eben auf das Verfahren, welches ein Filtrieren mit einbegreift, da es sich in gewissen Fällen im Laufe der Analyse als notwendig erweist, vor dem Titrieren von K_2SiF_6 diesen Komplex von der Lösung zu trennen, aus der er ausgeschieden wurde.

¹⁾ In der eine Substitution von H durch Na, K, Ba und andere Metalle möglich ist. — ²⁾ S. L. Penfield, Chem. News **39**, 179 (1879); vergl. diese Ztschrft. **21**, 120 (1882). N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2609 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 448 (1907). L. Schucht und W. Möller, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3693 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 449 (1907). F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 9. Aufl., S. 406 (1921). W. Siegel, Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 856 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 217 (1930). Garcia, Chemical Abstracts **15**, 3801 (1921). H. Flisik, Ind. Eng. Chem. **17**, 307 (1925); vergl. diese Ztschrft. **96**, 218 (1934). — ³⁾ A. A. Wassilieff und Nina Martianoff, diese Ztschrft. **103**, 103 (1935). — ⁴⁾ Über diese Art von Verfahren ist eine besondere Arbeit vorgesehen.

Verfahren zur Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden.

Die Einwäge des Musters, die einem Gehalt von 0,2 g NaF entspricht, wird in 15 *ccm* Wasser in einem Glase von 200 *ccm* Inhalt gelöst; dazu fügt man 15 *ccm* einer Wasserglaslösung, von der 1 *ccm* 0,01 g SiO₂ entspricht, ferner 2–3 Tropfen Methylorange, 1 g Kaliumchlorid und schließlich tropfenweise aus einer Tropfflasche verdünnte Salzsäure (1:1) bis zur Rosafärbung der Lösung und dann noch einen Überschuß von 2–3 Tropfen derselben Säure. Darauf wird Äthylalkohol in solcher Menge hinzugefügt, daß eine 50%ige Lösung (Gewichtsprozente) davon entsteht, und läßt das Ganze nicht unter 1 Stunde stehen. Nach Ablauf dieser Zeit wird durch ein Filter mittlerer Härte filtriert und der Niederschlag mit der Mutterlauge aufs Filter gebracht. Das Glas wird zweimal mit der Waschflüssigkeit ausgespült (50%iger Alkohol, zu dem auf je 100 *ccm* 2 g KCl hinzugefügt wurden) und die Spülflüssigkeit durch das Filter gegossen. Darauf wird der Niederschlag auf dem Filter dreimal mit derselben Waschflüssigkeit ausgewaschen, wobei man beachten muß, daß die Ränder des Filters sorgfältig gespült werden. Beim Filtrieren und Waschen des Niederschlages muß auf dem Glas, das das Filtrat enthält mit einem Fettstift das Niveau der Mutterlauge und der Lösung mit Waschflüssigkeit durch eine Marke gekennzeichnet werden. Nachher werden mittels eines Meßzylinders die Volumina der Mutterlauge und der verbrauchten Waschflüssigkeit bestimmt.

Der nach obigem Verfahren ausgewaschene Niederschlag wird samt dem Filter in das Glas gelegt, in dem die Ausfällung erfolgte. Man übergießt ihn mit 100 *ccm* CO₂-freiem warmen Wasser und titriert mit 0,1 n-NaOH-Lösung mit Phenolphthalein als Indikator. Gegen Schluß der Titration wird fast zum Sieden erwärmt.

1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,0063 g NaF. Außerdem müssen Korrekturen für die Löslichkeit von K₂SiF₆ sowohl in der Mutterlauge wie auch in der Waschflüssigkeit in Betracht gezogen werden. Zu diesem Zweck wird das Volumen der Mutterlauge, in *ccm* ausgedrückt, mit $0,0023 \cdot 10^{-2}$ und das Volumen der Waschflüssigkeit mit $0,0010 \cdot 10^{-2}$ multipliziert. Die Korrekturen sind auf NaF umgerechnet.

Es können auch größere Einwägen genommen werden. Es versteht sich, daß in diesem Falle entsprechend größere Mengen Wasserglas verwendet werden müssen und daß mit 0,5 n- anstatt mit 0,1 n-Lauge titriert werden muß.

Bei größeren Einwägen¹⁾ werden die Löslichkeitskorrekturen kleinere Werte haben; kleiner werden auch die unvermeidlichen üblichen Fehler der Bestimmung, die bei der Arbeit mit kleinen Einwägen auftreten.

Tritt die Notwendigkeit auf, Einwägen unter 0,1–0,2 g¹⁾ (für Präparate mit geringem Fluorgehalt) zu verwenden, so erlangt eine

¹⁾ Auf NaF umgerechnet.

besonders strikte Einhaltung der erwähnten Versuchsbedingungen und die Berücksichtigung der Löslichkeitskorrekturen für K_2SiF_6 , eine außerordentliche Bedeutung.

Das an und für sich schwierige Problem den Hauptkomponenten eines hochhaltigen Produktes zu bestimmen, wird in gegebenem Falle (Bestimmung des Fluors) noch dadurch komplizierter, daß es fast ein Ding der Unmöglichkeit ist, die Richtigkeit des eingeschlagenen Arbeitsweges an Hand eines notorisch chemisch reinen Salzes zu prüfen, weil es überaus schwierig ist, Natriumfluorid chemisch rein fertig zu erhalten oder herzustellen.

Die Herstellung von Natriumfluorid aus reiner Flußsäure und Natriumbicarbonat ist mit einer Anzahl Schwierigkeiten verbunden. Sämtliche Muster von Natriumfluorid sowohl ausländischen wie einheimischen Ursprungs, die uns zur Verfügung standen, enthielten beträchtliche Beimengungen.

Aus diesem Grunde hat es sich als notwendig erwiesen, um die Richtigkeit des Verfahrens zu prüfen, die Vollanalyse eines der im Laboratorium vorhandenen Muster von NaF auszuführen, wobei zur Bestimmung des Gesamtfluors die oben erwähnte Methodik verwendet wurde.

Das zu diesem Zweck gewählte Produkt wies bei Verwendung von Phenolphthalein keine alkalische Reaktion auf, wir prüften es deswegen auf den Gehalt an freier Fluorwasserstoffsäure. Die Untersuchung wurde in Lösung von 50%igem Alkohol unter Hinzufügen von KCl ausgeführt, um SiF_6^{--} aus der Lösung zu entfernen. Da bereits 1 Tropfen 0,1 n-NaOH-Lösung je 0,5 g Einwage eine ausgesprochene Rotfärbung mit Phenolphthalein hervorrief, so konnte man annehmen, daß HF entweder ganz fehlte oder daß diese Säure nur in Spuren vorhanden war.

Als Hauptbeimengung des Produktes erwies sich das Salz Na_2SiF_6 , das durch unmittelbare Titration der Einwage mit 0,1 n-Natronlauge (Phenolphthalein als Indikator) bestimmt wurde. Der Gehalt an diesem Salz wurde als Ergebnis einiger Parallelversuche, die ziemlich gut übereinstimmten, zu 3,72% ermittelt (s. Tabelle I).

Tabelle I.
Bestimmung von Na_2SiF_6 im gegebenen Natriumfluoridmuster.

Versuchsnummer	Einwage an Natriumfluorid g	Anzahl der verbrauchten ccm NaOH-Lösung 0,08470 N	Na_2SiF_6 %
1	0,3812	3,6	3,76
2	0,4098	3,77	3,66
3	0,3598	3,35	3,70
4	0,7860	7,45	3,76
im Mittel:			3,72%

Als sonstige Beimengungen fanden wir durch Trocknen bei 105° 0,07% Feuchtigkeit.

Die Ergebnisse der ausgeführten Bestimmungen sind in Tabelle II (S. 111) angeführt.

Der Gehalt an Gesamtfluor ist unter Berücksichtigung des in der Mutterlauge und dem Waschwasser gebliebenen Fluors auf NaF berechnet. Die gefundene Menge Na_2SiF_6 ist auf NaF umgerechnet und von dem Gesamtgehalt an Fluor subtrahiert. Während der Gesamtgehalt an Fluor, auf NaF umgerechnet, im Mittel sich auf 101,02% belief, ergab sich die mittlere Summe von NaF-, Na_2SiF_6 - und Feuchtigkeitsgehalt zu 99,83%. Wenn das Natriumfluoridmuster in der Tat einen geringen Feuchtigkeitsgehalt von 0,07% aufwies, eine Beimengung von 3,72% Na_2SiF_6 und keine sonstigen Verunreinigungen hatte, so mußte die berechnete Menge des Gesamtfluors in diesem Muster, auf NaF umgerechnet, 101,19% betragen.

Die Analyse ergab einen Gesamtgehalt an Fluor, auf NaF umgerechnet, von 101,02% im Mittel. Man kann somit das Ergebnis der Analyse des hochhaltigen Produktes als befriedigend betrachten.

An Hand desselben Musters Natriumfluorid wurde der Gesamtgehalt an Fluor durch Titration von PbFCl , nach G. Starck¹⁾, bzw. G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman²⁾ ausgeschieden, bestimmt. Als Mittel einiger Bestimmungen, auf NaF umgerechnet, ergab sich 101,3%.

Obwohl letztere Methode eine der besten ist, sind ihre Angaben in diesem Falle, bei der Analyse eines Musters mit hohem Gehalt, nicht als entscheidend zu betrachten. Es ist also anzunehmen, daß die Folgerung, die bezüglich des Reinheitsgrads (oder des Prozentgehalts des Hauptkomponenten) auf Grund der Bestimmung aller Beimengungen gezogen wurde, am sichersten ist.

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes in unlöslichen Fluoriden wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet:

0,5 g des fein gepulverten Musters werden im Platintiegel mit 1,25 g fein gemahlenden Quarzsandes und 6 g Soda-Pottasche geschmolzen. Zunächst wird der mit Deckel versehene Tiegel mit schwacher Flamme erwärmt, dann wird die Flamme verstärkt. Das Schmelzen wird bis zum Aufhören der Gasblasenentwicklung fortgesetzt. Nach beendetem Schmelzen wird der noch heiße Tiegel zum besseren Loslösen des Schmelzkuchens kurz in kaltes Wasser getaucht, dann wird der Schmelzkuchen aus dem Tiegel gelöst und in ein 300 ccm fassendes Glas gebracht. Auch die an den Tiegelwänden und an dem Deckel haftenden Reste des Schmelzkuchens müssen abgelöst und in das Glas gebracht werden.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 51, 61 (1912). — ²⁾ Bureau Standards Journ. Research Paper 3, 581 (1929); vergl. diese Ztschrft. 83, 304 (1931).

Tabelle II. Vollanalyse des Musters Natriumfluorid.

Versuchsnummer	Einwage des Mistlers	Wasser zur Lösung	KCl	Menge Wasserglas- lösung mit 1% Stio- gehalt	Aethyl- alkohol	Anzahl der zur Lösung brauchten cm^3 NaOH-	Normalitäts- Koeffizient der NaOH-Lösung	Volumen der Mutter- lösung	Löslichkeit von K_2SiF_6 in g NaF auf 100 cm^3 Wasserrüssigkeit	Löslichkeit von K_2SiF_6 in g NaF auf 100 cm^3 Wasserrüssigkeit	Wasser durch Trocknen bei 105° bestimmt	Summe von NaF, NaSiF_6 und Wasser	Summe von NaF, NaSiF_6 und Wasser	
g	cm^3	g	cm^3	cm^3	cm^3				cm^3					
1	0,1815	15	1	10	30	33,9	0,8550	55	0,0023	25	0,0010	0,82	99,64	99,64
2	0,2095	15	1	10	30	39,4	0,08470	55	0,0023	25	0,0010	0,71	99,84	99,84
3	0,1773	15	1	10	30	33,2	0,08470	55	0,0023	25	0,0010	0,84	100,02	100,02
													im Mittel:	99,83

Tabelle III. Bestimmung des Fluorgehalts im Kryolith.

Versuchsnummer	Einwage	Zur Bestimmung genommen	Eingedampft bis auf ccm	Hinzugefügt ccm		Anzahl der zur Titration von K_2SiF_6 verbrauchten ccm NaOH-Lösung	Normalitäts- Koeffizient der NaOH-Lösung	ccm Volumen der Mutterlauge	Löslichkeit von K_2SiF_6 in g F auf 100 ccm	ccm Volumen der Wasch- flüssigkeit	Löslichkeit von K_2SiF_6 in g F auf 100 ccm beim Waschen	% NaF, in der Mutterlauge und der Waschflüssig- keit verblieben.	Erhalten $\frac{0}{100}$ F		
				Menge Wasserglas- lösung mit $1\frac{0}{10} SiO_2$ Gehalt	Äthyl- alkohol								ohne Rück- sichtigung der Löslichkeit von K_2SiF_6	mit Rück- sichtigung der Löslichkeit von K_2SiF_6	
1	0,5762	200/300	30	10	45	83,7	0,08470	85	0,0010	20	0,00046	0,16	52,5	52,66	
2	0,5485	200/300	70	10	90	78,6	0,08470	170	0,0010	20	0,00046	0,33	52,34	52,67	
3	0,4863	200/250	75	10	95	66,9	0,1070	180	0,0010	20	0,00046	0,41	52,43	52,84	
4	0,5243	200/300	65	10	85	59,5	0,1070	160	0,0010	20	0,00046	0,40	51,91	52,31	
5	0,4930	200/300	65	10	90	55,82	0,1070	165	0,0010	20	0,00046	0,49	51,81	52,30	
6	0,5202	200/300	50	10	70	59,25	0,1070	130	0,0010	20	0,00046	0,28	52,09	52,37	
													im Mittel:		52,53

Man gießt alsdann in das Glas 200 *ccm* heißes Wasser und erwärmt auf dem Wasserbad bis zum vollständigen Zerfall des Kuchens, indem man diesen letzteren ununterbrochen mit einem am Ende abgestumpften Stäbchen zerdrückt.

Nach vollständigem Zerfall des Schmelzkuchens gibt man den Glaseinhalt samt Niederschlag durch einen Trichter in einen 300 *ccm*-Meßkolben, fügt 20 *g* trockenes Ammoniumcarbonat und bis zu 200 *ccm* Wasser hinzu, setzt in den Kolbenhals einen kleinen Trichter, erwärmt in heißem Wasser oder auf dem Wasserbad bis auf 40° und läßt bei dieser Temperatur 1 Stunde stehen. Darauf wird der Kolben bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Wasser bis zur Marke gefüllt, gut geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird filtriert. Die ersten 15 *ccm* werden verworfen, das übrige wird in einem trockenen 200 *ccm*-Meßkolben aufgefangen. Nachdem man das Filtrat bis zur Marke gesammelt hat, wird die ganze Menge — 200 *ccm* — aus dem Meßkolben in ein breites Glas gegossen, der Kolben einigemal ausgespült, wobei das Spülwasser in dasselbe Glas gelangt, und schließlich bis auf 30–40 *ccm* auf dem Wasserbad eingedampft. Im ersten Stadium des Eindampfens ist das Glas mit einem Uhrglas zu bedecken, um ein Verspritzen der Flüssigkeit durch Gasbläschen zu verhüten. Nach dem Abkühlen werden 2 *g* KCl, 10–15 *ccm* einer Wasserglaslösung, von der je 1 *ccm* 0,01 *g* SiO₂ entspricht, ferner 2–3 Tropfen Methylorange und schließlich verdünnte Salzsäure (1:1) bis zur Rosafärbung der Lösung und 2–3 Tropfen Überschuß derselben Säure hinzugefügt. Zuletzt gibt man so viel Äthylalkohol hinzu, daß eine Alkohollösung von 50 Gewichtsprozent entsteht, und läßt nicht unter 1 Stunde stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird durch ein mittelhartes Filter filtriert, wobei man den Niederschlag mit der Mutterlauge aufs Filter bringt. Das Glas wird zweimal mit der Waschflüssigkeit (50%iger Alkohol, zu dem je 100 *ccm* Flüssigkeit 2 *g* KCl hinzugefügt wurden) ausgewaschen, und das Spülwasser durch das Filter gegossen. Darauf wird der Niederschlag auf dem Filter noch dreimal mit derselben Waschflüssigkeit gewaschen, wobei zu beachten ist, daß die Filterränder gut umspült werden.

Beim Filtrieren und Waschen des Niederschlages muß auf dem Glas, welches das Filtrat enthält, mit einem Fettstift das Niveau der Mutterlauge und der Lösung mit Waschflüssigkeit mit einer Marke gezeichnet werden. Darauf werden mit einem Meßzylinder die Volumina der Mutterlauge und der verbrauchten Waschflüssigkeit gemessen.

Der nach beschriebener Methode gewaschene Niederschlag wird mit dem Filter zusammen in das Glas gebracht, in dem die Ausfällung erfolgte. In dieses Glas gießt man etwa 100 *ccm* warmes CO₂-freies Wasser und titriert dann mit 0,1 n-NaOH-Lösung mit Phenolphthalein als Indikator. Gegen Schluß der Titration wird fast zum Sieden erhitzt.

1 ccm 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,00285 g F.

An Hand obigen Verfahrens wurde eine Anzahl Bestimmungen des Fluors im Kryolith ausgeführt. Die Ergebnisse derselben sind in Tabelle III (S. 111) angeführt.

Das Mittel der Bestimmungen ergibt für Fluor den Wert 52,53%. Nach der Methode von G. Starck¹⁾, bzw. G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman²⁾ ergab die Analyse desselben Stoffes im Mittel 52,9% (L. L. Laptschinskaja).

Verfährt man also nach der beschriebenen Methodik, so erhält man Zahlen, die im Vergleich zu den zuletzt erwähnten um etwa 0,4% niedriger liegen.

Das Verfahren von Starck, bzw. Lundell-Hoffman nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch, da es eine vorhergehende Trennung sowohl von Aluminium als auch von Kieselsäure erfordert. Es ist noch zu bemerken, daß die Zahlen, welche dieses Verfahren liefert, möglicherweise infolge der verhältnismäßigen Kompliziertheit der auszuführenden Handgriffe nicht immer gut übereinstimmen.

Was die vereinfachten Abarten der Methode von G. Starck¹⁾ anbetrifft, so sind hier auch gewisse Momente zu verzeichnen, die einige Abweichungen zur Folge haben. Deshalb dürfte sich das vorgeschlagene Verfahren, das ziemlich einfach ist, in Fällen, in denen der Fluorgehalt in unlöslichen Objekten bestimmt werden soll, als wertvoll erweisen.

Über die quantitative Trennung des Bleis von anderen Kationen nach dem Chromatverfahren.

Von

Z. Karaoglanov und M. Michov.

[Eingegangen am 6. Juli 1935.]

Über die Trennung des Bleis von anderen Kationen sind in der letzten Zeit mehrere Untersuchungen ausgeführt worden³⁾. Da sich das

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **51**, 61 (1912). F. G. Hawley, Ind. Eng. Chem. **18**, 573 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 403 (1927). ²⁾ Bureau Standards Journ. Research Paper **3**, 581 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 304 (1931). — ³⁾ H. Funk und J. Weinzierl, diese Ztschrft. **81**, 380 (1930); H. Funk und J. Schormüller, diese Ztschrft. **82**, 361 (1930); H. Funk und O. v. Zur-Mühlen, diese Ztschrft. **85**, 435 (1931); H. W. Jones, vergl. diese Ztschrft. **82**, 381 (1930); J. Majdel, diese Ztschrft. **83**, 37 (1931); F. Feigl und L. Weidenfeld, diese Ztschrft. **84**, 220 (1931); G. Vortmann und O. Hecht, diese Ztschrft. **67**, 276 (1925/26).

von einem von uns vorgeschlagene Verfahren¹⁾ zur Bestimmung des Bleis als PbCrO_4 sehr gut bewährt hat²⁾), stellten wir uns die Aufgabe, dieses Verfahren auch zur Trennung des Bleis von anderen Kationen anzuwenden.

Unsere diesbezüglichen Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Zu einer Lösung, die bestimmte Mengen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und von dem Nitrat eines anderen Kations enthielt und mit HNO_3 angesäuert war, setzten wir unter Umrühren und Erhitzen tropfenweise $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung hinzu. Der Niederschlag von PbCrO_4 wurde nach einigen Stunden in einen Schottischen Filtertiegel filtriert, mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen, bei etwa 140° getrocknet und gewogen. Im Filtrat bestimmten wir die Menge des anderen Kations. Für diesen Zweck wurde es entsprechend eingedampft; da das Filtrat noch CrO_4^{2-} enthielt und die Chromate der meisten Metalle schwerlöslich in Wasser und in alkalischen Lösungen sind, haben wir, insofern das möglich war, bei der Auswahl des Verfahrens zur Bestimmung des anderen Kations, dasjenige vorgezogen, bei welchem die Bestimmung aus saurer Lösung erfolgte.

Die für diese Untersuchungen angewendeten Lösungen wurden aus ganz reinen Präparaten hergestellt. Die Fällungen wurden meistens mit 10 ccm n- $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung ausgeführt. Das Gesamtvolumen der Fällungslösung und des Fällungsmittels war stets ungefähr 250 ccm. Die Konzentration der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde als PbCrO_4 nach dem geprüften Verfahren bestimmt. Die Konzentrationen der Lösungen der anderen Metallnitratre bestimmten wir nach der zuverlässigsten Methode zur Bestimmung des entsprechenden Kations.

I. Trennung des Bleis von Kupfer.

Zur Ermittlung der Konzentration der für diese Versuche angewendeten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde das Kupfer elektroanalytisch und als CuCNS bestimmt. 50 ccm entsprachen 0,3012 g CuCNS . Die Fällung des Bleis als PbCrO_4 erfolgte in Gegenwart von 5 ccm 3 n-Salpetersäure. Im Filtrat bestimmten wir das Kupfer als CuCNS nach dem bekannten Verfahren.

¹⁾ Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, diese Ztschrft. **81**, 275 (1930).

— ²⁾ Es sei hier hervorgehoben, daß die Behauptung von L. da Rocha-Schmidt [vergl. diese Ztschrft. **84**, 465 (1931)], daß „die Bleichromatmethode zur Bestimmung des Bleis sich nicht in der Praxis einzubürgern vermag“ auf einem Mißverständnis beruht. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man einerseits die Ergebnisse unserer Arbeit über die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleis als PbSO_4 und PbCrO_4 (a. a. O) und andererseits die Resultate unserer Untersuchungen über die Reaktion zwischen PbCl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ [Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **194**, 151 (1930); vergl. diese Ztschrft **84**, 465 (1931)] sorgfältiger vergleicht.

Tabelle I.

Nr.	Fällungslösung		PbCrO ₄		CuCNS	
	Pb(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1	50	25	0,6483	0,6487	0,1508	0,1506
2	50	50	0,6488	0,6487	0,3006	0,3012
3	50	100	0,6480	0,6487	0,6020	0,6024
4	50	150	0,6486	0,6487	0,9028	0,9036
5	25	50	0,3246	0,3244	0,3010	0,3012
6	12	50	0,1557	0,1557	0,3014	0,3012

Es folgt aus dieser Tabelle, daß die Resultate sowohl für das Blei, als auch für das Kupfer gut sind. Zu bemerken ist, daß bei der Fällung des Kupfers als CuCNS die CrO₄''-Anionen zu Cr'''-Kationen reduziert werden.

II. Trennung des Bleis von Nickel.

Zur Ermittlung der Konzentration der für diese Versuche angewendeten Ni(NO₃)₂-Lösung wurde das Nickel elektroanalytisch und als Nickeldimethylglyoxim bestimmt. 50 *ccm* entsprachen 0,5906 *g* NiC₈H₁₄N₄O₄.

Tabelle II.

Nr.	Fällungslösung		PbCrO ₄		NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	
	Pb(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1	50	25	0,6480	0,6487	0,2912	0,2953
2	50	50	0,6486	0,6487	0,5868	0,5906
3	50	12,5	0,6483	0,6487	0,1474	0,1477
4	50	25	0,6485	0,6487	0,2947	0,2953
5	50	50	0,6490	0,6487	0,5917	0,5906
6	25	25	0,3246	0,3244	0,2948	0,2953

Die Fällung des Bleis wurde in Gegenwart von 5 *ccm* 3 n-Salpetersäure ausgeführt. Man ersieht aus der Tabelle, daß beim Fällen des Bleis als PbCrO₄ in Gegenwart von Nickel die Resultate für das Blei gut sind. Bei den Versuchen 1 und 2 bestimmten wir in den Filtraten das Nickel als Nickeldimethylglyoxim aus essigsaurer Lösung. Die Resultate dieser Versuche fielen zu niedrig aus. Die übrigen Bestimmungen des Nickels sind nach O. Brunck¹⁾ aus weinsaurer Lösung ausgeführt, und zwar

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 20, 1844 (1907); vergl. diese Ztschrft. 47, 163 (1908).

sind beim Versuch 3 0,5 g, bei Versuch 4 1,2 g und bei 5 und 6 je 1 g Weinsäure angewendet worden. Die Resultate dieser Versuche sind gut.

Es ergibt sich daraus, daß die Trennung des Bleis von Nickel nach dem Chromat-Verfahren gute Resultate liefert.

III. Trennung des Bleis von Silber.

Diese Trennung bietet größeres Interesse dar, weil die Löslichkeit der Chromate der beiden Kationen gering ist. 50 ccm der für diese Versuche angewendeten AgNO_3 -Lösung entsprachen 0,3245 g AgCl . In den Filtraten von PbCrO_4 bestimmten wir das Silber als AgCl .

Tabelle III.

Nr.	Fällungslösung		PbCrO_4		AgCl	
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
	ccm	ccm	g	g	g	g
1	50	50	0,6647	0,6487	—	—
2	50	50	0,6485	0,6487	—	—
3	50	10	0,6482	0,6487	0,0643	0,0649
4	50	20	0,6485	0,6487	0,1301	0,1298
5	50	30	0,6481	0,6487	0,1942	0,1947
6	50	40	0,6491	0,6487	0,2595	0,2596
7	50	50	0,6491	0,6487	0,3240	0,3245

Bei den Versuchen 1 und 2 haben wir nur das Blei bestimmt, und zwar bei dem Versuch 1 in Gegenwart von 5 ccm und bei dem Versuch 2 in Gegenwart von 10 ccm 3 n-Salpetersäure. Man ersieht aus ihren Resultaten, daß die Resultate zu hoch ausfallen¹⁾, wenn die Fällung in Gegenwart von 5 ccm 3 n-Salpetersäure ausgeführt wird. Man erhält hingegen ganz befriedigende Resultate, wenn man die Fällung des Bleis in Gegenwart von 10 ccm 3 n-Salpetersäure vornimmt. Bei den Versuchen 2—7 wurde die Fällung des Bleis in Gegenwart von je 15 ccm 3 n-Salpetersäure ausgeführt. Es folgt aus den dabei erhaltenen Resultaten, daß die Trennung des Bleis von Silber nach der Chromat-Methode keine Schwierigkeiten bietet, wenn die Fällungslösung die erforderliche Menge HNO_3 enthält.

IV. Trennung des Bleis von Calcium.

Bei den sämtlichen Versuchen der Tabelle IV (S. 117) wurde das Blei in Gegenwart von 10 ccm 3 n-Salpetersäure gefällt und bestimmt. Nach dem Abdampfen der Filtrate neutralisierten wir mit Ammoniak und fällten das Calcium mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Die Konzentration der für diese Versuche angewendeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung entsprach 0,4843 g CaO für 50 ccm und wurde nach der Oxalat-Methode bestimmt.

¹⁾ Der Niederschlag (PbCrO_4) von diesem Versuch war nicht einheitlich. Er enthielt wahrscheinlich $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tabelle IV.

Nr.	Fällungslösung		PbCrO ₄		CaO	
	Pb(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
	ccm	ccm	g	g	g	g
1	50	25	0,6487	0,6487	0,2428	0,2422
2	25	12	0,3241	0,3244	0,1163	0,1162
3	25	25	0,3248	0,3244	0,2427	0,2422
4	25	50	0,3244	0,3244	0,4850	0,4843
5	50	12	0,6483	0,6487	0,1166	0,1162
6	12	50	0,1559	0,1556	0,4850	0,4843

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Trennung des Bleis von Calcium nach der Chromat-Methode gute Resultate liefert. Es folgt daraus, daß die Gegenwart von CrO₄'' keine sekundäre Vorgänge bei der Fällung des Calciums als Calciumoxalat hervorruft.

V. Trennung des Bleis von Barium.

Bei diesen Versuchen wurde das Blei ebenfalls bei Gegenwart von 10 ccm 3 n-Salpetersäure als PbCrO₄ gefällt. In den Filtraten bestimmten wir das Barium als BaSO₄. 50 ccm der für diese Versuche angewendeten Ba(NO₃)₂-Lösung entsprachen 1,0094 g BaSO₄.

Tabelle V.

Nr.	Fällungslösung		PbCrO ₄		BaSO ₄	
	Pb(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
	ccm	ccm	g	g	g	g
1	50	20	0,6489	0,6487	0,4040	0,4038
2	25	20	0,3243	0,3244	0,4036	0,4038
3	5	20	0,0647	0,0649	0,4038	0,4038
4	25	40	0,3247	0,3244	0,8080	0,8076
5	25	12	0,3240	0,3244	0,2420	0,2423

Diese Ergebnisse zeigen, daß aus einer Lösung, die gleichzeitig Pb'' und Ba'' enthält, das Blei als PbCrO₄ und das Barium (im Filtrat) als BaSO₄ bestimmt werden kann. Dieses Versuchsergebnis wird interessanter, wenn man berücksichtigt, daß BaCrO₄ in Wasser schwer löslich ist.

VI. Trennung des Bleis von Mangan, Zink, Cadmium, Strontium, Eisen(III) oder Aluminium.

Die Versuche dieser Reihe hatten die begrenzte Aufgabe, festzustellen, ob es möglich ist, das Blei als PbCrO₄ aus einer Lösung zu bestimmen, die gleichzeitig eines von den oben erwähnten Kationen enthält.

Diesem Zweck entsprechend wurden die Versuche folgendermaßen durchgeführt. Zu einer Lösung, die eine bestimmte Menge $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ enthält, wurde eine gewogene Menge des entsprechenden Metallnitrats zugesetzt, dann wurde mit HNO_3 angesäuert, auf etwa 250 ccm verdünnt und das Blei mit 10 ccm $\text{n}-(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung gefällt. Der Niederschlag von PbCrO_4 wurde gewogen. Die Filtrate wurden nicht weiter verarbeitet.

Tabelle VI.

Nr.	Fällungslösung				PbCrO ₄	
	Pb(NO ₃) ₂ <i>ccm</i>	Gefällt in Gegenwart von	3 n-HNO ₃ <i>ccm</i>	gefunden <i>g</i>	berechnet <i>g</i>	
1	50	Mn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0,5 <i>g</i>	5	0,6483	0,6487
2	50	„ „	1,0 „	5	0,6491	0,6487
3	25	„ „	0,5 „	5	0,3248	0,3244
4	25	„ „	1,0 „	5	0,3250	0,3244
5	50	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0,5 „	5	0,6490	0,6487
6	50	„ „	1,0 „	5	0,6488	0,6487
7	50	Sr(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	0,6 „	5	0,6489	0,6487
8	50	„ „	1,2 „	5	0,6490	0,6487
9	50	Cd(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	0,5 „	5	0,6491	0,6487
10	50	„ „	1,0 „	5	0,6487	0,6487
11	25	„ „	0,5 „	5	0,3240	0,3244
12	25	„ „	1,0 „	5	0,3243	0,3244
13	50	Al(NO ₃) ₃ · 18 H ₂ O	1,0 „	10	0,6482	0,6487
14	50	„ „	2,0 „	10	0,6485	0,6487
15	25	„ „	1,0 „	10	0,3240	0,3244
16	25	„ „	2,0 „	10	0,3245	0,3244
17	50	Fe(NO ₃) ₃ · 18 H ₂ O	1,0 „	10	0,6488	0,6487
18	50	„ „	2,0 „	10	0,6494	0,6487
19	25	„ „	1,0 „	10	0,3247	0,3244
20	25	„ „	2,0 „	10	0,3240	0,3244

Die Resultate dieser Versuche (Tabelle VI) zeigen, daß aus einer Lösung, die gleichzeitig Pb^{++} und eines von den Kationen Mn^{++} , Zn^{++} , Sr^{++} , Al^{+++} und Fe^{+++} enthält und mit 5–10 ccm 3 n-Salpetersäure angesäuert ist, die Fällung des Bleis als PbCrO_4 ebenso verläuft, wie in der Abwesenheit derselben Kationen. Ferner zeigten diese Versuche, daß die Bestimmung von EisenIII als Fe_2O_3 oder des Aluminiums als Al_2O_3 in Filtraten, die CrO_4^{--} enthalten, einige Besonderheiten zeigt, auf die wir in einer späteren Arbeit zurückkommen werden.

VII. Zusammenfassung.

Es folgt aus den Angaben der vorliegenden Arbeit, daß das Chromat-Verfahren zur Bestimmung des Bleis auch bei der quantitativen Trennung

des Bleis von Kupfer, Silber, Nickel, Calcium, Barium, Strontium, Mangan, Zink, Cadmium, Aluminium und EisenIII gute Resultate liefert. Für diesen Zweck ist erforderlich, das Blei mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ aus salpetersaurer Lösung beim Sieden und unter Umrühren langsam (in etwa 10 Minuten) zu fällen. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei etwa 140° getrocknet und gewogen. In den Filtraten von PbCrO_4 kann das Kupfer als CuCNS , das Silber als AgCl , das Nickel als Nickeldimethylglyoxim (aus weinsaurer Lösung), das Calcium als CaO und das Barium als BaSO_4 bestimmt werden. Dieses Verfahren zur Trennung des Bleis hat vor anderen für denselben Zweck vorgeschlagenen Verfahren die Vorteile, daß es sehr einfach ist und dabei ganz zuverlässige Resultate liefert

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Dritter Ergänzungsband, 1. Teil. Herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 108.—.

Ebenso wie beim zweiten Ergänzungsband¹⁾ ist der nach der kurzen Zeit von fünf Jahren notwendig gewordene dritte Ergänzungsband zum Landolt-Börnstein wie der Hauptband in zwei Teile zerlegt. Der vorliegende erste Teil enthält die mehr stofflichen Daten bis zur Tabelle 135 des Hauptbandes. Neu hinzugekommen ist eine Tabelle über Flamm- und Brennpunkte von Treibstoffen sowie eine solche über Dampf- und Gasdichten bei anderen als Normalbedingungen. Die Form der Darstellung ist die gewohnte, die Fülle des bearbeiteten Materials außerordentlich groß. Wie das Hauptwerk und die bisher erschienenen Ergänzungsbände, wird auch dieser Band dem Wissenschaftler wie dem Techniker überaus nützliche Dienste leisten.

E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik. Band III. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 80.—.

Mit dem dritten Band ist E. Berls Chemische Ingenieur-Technik in erfreulich kurzer Zeit zum Abschluß gebracht worden. Der Band bringt zunächst eine Besprechung der mit der Zerkleinerung zusammenhängenden Probleme von C. Mittag. Weiter enthält er die von

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 85, 140 (1931); 86, 235 (1931).

K. Thormann verfaßten Abschnitte Sieben und Sichten, Rühren, Mischen, Kneten, Extrahieren, Pressen, Schmelzen, Sublimieren sowie Destillieren und Rektifizieren, ferner, von E. Hegelmann bearbeitet, die Abschnitte, Abklärvorgänge, hydraulische Trennung, Krystallisieren, Schleudern, Filtrieren, Auspressen, Verdampfen, Gaswaschung. Die Abschnitte allgemeine Erzaufbereitung und Flotation, hat H. Schranz letzteren gemeinsam mit E. Berl und B. Schmitt beige-steuert. Von M. Gompertz stammt ein Abschnitt über Tieftemperaturtechnik, von A. Chwala das Kapitel Zerkleinerungsschemie (Kolloidchemie der Trübungen); vom Herausgeber gemeinsam mit R. Bemann schließlich stammen die Abschnitte Gewinnung und Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel, Trocknung von Gasen, Reinigung von Gasen, Entfärbung von Flüssigkeiten. Nachdem inzwischen auch die Praxis schon die Brauchbarkeit der beiden ersten Bände der Chemischen Ingenieur-Technik vielfach dankbar festgestellt hat, bleibt uns nur übrig, dem Herausgeber für seine ungewöhnlich rasche und zuverlässige Arbeit zu danken.

H. Jörgensen, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (p_H) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 16.—.

Bei der zunehmenden Bedeutung, die die Kenntnis der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei allen möglichen technischen Problemen erlangt hat, ist die vorliegende Zusammenstellung der dabei in Betracht kommenden Untersuchungsverfahren, die als Band 34 der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte (naturwissenschaftliche Reihe)“ erschienen ist, durchaus zu begrüßen. Die Arbeit des Verfassers erhält einen besonderen Wert dadurch, daß S. P. L. Sørensen, der ja zuerst auf die Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hingewiesen hat, sie mit einem Vorwort begleitet und auch Plan und Anlage des Buches mit dem Verfasser besprochen hat. Es wird zunächst in einem verhältnismäßig ausführlichen, zehn Kapitel umfassenden allgemeinen Teil die theoretische Grundlage der verschiedenen Methoden besprochen. Dabei werden auch sehr eingehend die Meßgrenzen und Fehlerquellen erörtert. Dann folgt eine Schilderung der Arbeitsverfahren selbst und schließlich in 62 Beispielen eine Besprechung der Fälle, in denen die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration praktisch von Nutzen ist.

F. Krezil, Adsorptionstechnik. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1935. Preis geb. RM. 9.50.

Der Verfasser des vorliegenden Bandes 34 der „Technischen Fortschrittsberichte“ hat bereits vor einigen Jahren die für die Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe in Betracht kommenden Gesichtspunkte behandelt¹⁾. Er gibt hier einen Überblick über die technische Verwendung der verschiedenen Adsorptionsmittel.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 85, 141 (1931).

Dementsprechend enthält das Buch nur in ganz beschränktem Umfang analytische Angaben. Trotzdem wird es auch dem Analytiker überall da gute Dienste leisten, wo er zur Beratung oder Mithilfe bei der Verwendung von Adsorptionsmitteln herangezogen wird. Es bringt ihm zudem mancherlei neue Gesichtspunkte, die vielleicht dazu anregen können, bestehende Schwierigkeiten zu beseitigen.

W. Langenbeck, 'Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 7.50.

Die Beschäftigung mit organischen Katalysatoren war bisher im Vergleich zu den ungezählten Arbeiten über anorganische Katalysatoren verhältnismäßig gering und doch besteht schon deshalb ein Bedürfnis nach einer Systematik dieser Stoffe, weil ja schließlich die wichtigsten aller Katalysatoren, die Fermente, auch organische Gebilde sind. Der Verfasser behandelt nach einer kurzen Einleitung zunächst die organischen Schwermetall-Katalysatoren, dann die Hauptvalenzkatalysatoren, das sind solche, die sich mit ihren Substraten durch organische Hauptvalenzen zu Zwischenstoffen vereinigen, weiter die basischen Katalysatoren und schließlich die Katalysen mit unbekanntem Mechanismus.

Arnold Weissberger and Erich Proskauer. *Organic Solvents Physical Constants and Methods of Purification*. Aus dem Deutschen übersetzt von Randal G. A. New. Clarendon Press. Oxford 1935. Preis geb. sh. 15.—.

Die Herausgeber dieses bedauerlicher Weise nur in englischer Sprache erschienenen Buches, heben mit Recht hervor, daß die Zahl der organischen Lösungsmittel und die Anforderungen an deren Reinheit in den letzten Jahren stark gestiegen ist. Ihre Zusammenstellung der charakteristischen Daten für die einzelnen Lösungsmittel und der Verfahren zu ihrer Reindarstellung ist deshalb durchaus nützlich.

Fr. Schuster, *Stadtgas-Entgiftung*. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1935. Preis geb. RM. 8.80.—.

Die Entgiftung des Stadtgases ist ein neuerdings vielfach bearbeitetes Problem, da immer noch ein großer Teil von Selbstmordversuchen durch Öffnen der Gashähne erfolgt und dabei zum Teil schwere Explosionsunfälle eingetreten sind. In dem kleinen Buch von Schuster findet man alle für die Kohlenoxydentfernung in Betracht kommenden Verfahren und Patente, sowie Angaben über die bisher in der Praxis, insbesondere in einer Anlage in Hameln, erzielten Erfolge.

Lise Meitner und Max Delbrück, *Der Aufbau der Atomkerne*. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis kart. RM. 4.50.—.

Unser Wissen vom Aufbau der Atomkerne ist durch die Möglichkeit, Beschießungen, auch mit Neutronen vorzunehmen, außerordentlich erweitert. Bei der Fülle von Angaben, denen man an den verschiedensten Stellen begegnet, ist es doppelt wertvoll, im vorliegenden Heft von besonders berufener Seite klare und zuverlässige Angaben

zu finden. Da auch die Darstellung so gehalten ist, daß sie jeder Chemiker mühelos verstehen kann, darf die aus einem im Herbst 1934 in Leningrad gehaltenen Vortrag entstandene Arbeit warm empfohlen werden.

H. Sponer, *Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. I. Tabellen.* Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 17.60.

Das Interesse an Molekülspektren nimmt noch dauernd zu, so daß die Herausgabe einer tabellarischen Übersicht einem Bedürfnis entspricht. Die zu den Tabellen gehörenden theoretischen Betrachtungen werden im wesentlichen in einem folgenden Textband behandelt werden.

L. Fresenius.

Allgemeine Methoden. Herkunftsbestimmung. Ida Noddack und W. Noddack¹⁾ haben kürzlich gezeigt, daß die moderne chemische Analyse mit ihren physikalischen Hilfsmitteln durch ihre außerordentliche Empfindlichkeit die Möglichkeit ergibt, aus der chemischen Zusammensetzung von nahezu beliebigen Substanzen auf die Herkunft der betreffenden Materialien Schlüsse zu ziehen.

Zur Ermittlung der Herkunft eines Stoffes sind an ihm Eigenschaften festzustellen, die ihm aus seiner Vergangenheit her „anhaften“. Derartige Eigenschaften gibt es in zahlreichen Fällen, und zwar werden zu meist Nebenbestandteile mengenmäßig bestimmt, die nähere Anhaltspunkte in dieser Hinsicht bieten. Die modernen analytischen Methoden ermöglichen mittels chemischer Mikroreaktionen zuweilen noch Bestimmungen von 0,001 mg in 1 g Substanz, die Röntgenspektroskopie zeigt bei Verwendung von 0,1 mg Substanz noch 10^{-8} g, d. h. 0,01% an. Für den Fall der Herkunftsermittlung sind direkte Nachweismethoden nur selten anwendbar, es müssen vielmehr zunächst chemische oder physikalische Anreicherungsverfahren angewendet werden, um die gedachten Stoffe genügend zu konzentrieren.

Zur Herkunftsbestimmung werden zweckmäßig nur seltene Elemente verwendet, bei denen die Allgegenwartskonzentration sehr niedrig liegt. Für verschiedene Werkstoffe werden in der nachstehenden Tabelle die für die Herkunftsbestimmung brauchbaren und unbrauchbaren Elemente und Gruppen zusammengefaßt:

Werkstoff	Nebenbestandteile für die Herkunftsbestimmung	
	brauchbar	unbrauchbar
Kupfer	Mo-Re, Ga-In-Tl, Σ Pt	Zn, As, Ag-Au, S-Se-Te
Zinn	Mo-Re, Σ Pt	Ti-Zr-Hf-Th, Fe, Ge-Pb, Nb-Ta-W
Zink	Ga-In-Tl, Ag-Au, Cd	Fe-Co-Ni, Cu, As, Mn, Pb
Blei	Ga-In-Tl, Σ Pt, Bi	As-Sb, Ag-Au, Zn-Cd, Cu, Sn
Silber	Sb-Bi, Σ Pt	Cu-Au, Zn-Hg, As, Pb
Gold	Ge-Sn, Bi, Σ Pt	Cu-Ag
Eisen	Co-Ni, Mo-Re, Σ Pt, Ga, W	Si, Mn, Cr, P-As, S-Se-Te
Nickel	Mo-Re, Σ Pt	Co-Fe, Cu, As, Pb
Aluminium . .	Be, V, U, Erden	Mg, Si, Fe-Co-Ni, Cu, Zn, Ga, As

¹⁾ Angew. Chem. 47, 637 (1934).

Bei reinen Metallen wird man die oben angeführten brauchbaren Elemente oder Elementgruppen entweder direkt nachweisen oder zunächst chemisch anreichern und dann zum Nachweis bringen.

Bei der Untersuchung von Legierungen aus mehreren Metallen muß darauf geachtet werden, daß nur auf Beimengungen geprüft wird, die bei allen Einzelmetallen brauchbar sind.

In der Originalarbeit werden zahlreiche Beispiele über die Anwendbarkeit dieser Methode zur Prüfung der Frage einer gleichen Herkunft, eines gleichen Entstehungsortes oder eines gleichen Ausgangsmaterials gegeben. So läßt sich bei technischen Eisen- und Stahllarten feststellen, ob das Erz aus Lothringen oder Schweden stammt, Aschen von Asphalten zeigen deutlich, ob die Produkte orientalischer oder amerikanischer Herkunft sind. Bei der Untersuchung der Feinzusammensetzung von Mineralien ist es möglich, Schlüsse auf das Land, die Gegend oder sogar die Grube, aus der sie gefördert werden, zu ziehen. Bei Platin mit einem Reinheitsgehalt von 99,99% läßt sich nach Anreicherung der kleinen Beimengungen von nur 0,01% feststellen, ob als Rohmaterial russisches, südafrikanisches oder kanadisches Erz verwendet worden ist, ob zum Schmelzen Kalk-, Zirkon- oder Magnesiagefäße benutzt wurden, und aus welchen Fabriken diese Gefäße stammen.

Für Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasumsetzungen ist bei der Auswertung der Versuchsergebnisse die Vorannahme einer Korrektur für den „toten Raum“ erforderlich, wofür A. O. Allen¹⁾ entsprechende Formeln entwickelt hat.

Auf die Bedeutung der Messung der Dielektrizitätskonstante im Betrieb und Laboratorium mit dem Dielektrikometer nach L. Ebert²⁾ haben R. Büll und O. Zwecker³⁾ hingewiesen. Diese stellt ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Ergänzung der chemischen Analyse dar und ist in zahlreichen Fällen sogar geeignet, die letztere zu ersetzen. So lassen sich im Transformatorenöl noch Wassergehalte bis herab zu 0,003% bestimmen. Da die DE-Werte der ätherischen Öle infolge ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung sehr weit auseinander liegen, kann deren Qualität oder Verfälschung sehr genau festgestellt werden. Weitere Beispiele finden sich in der Originalarbeit.

Eine Methode zur Bestimmung des Adhäsionsvermögens getrockneter Filme haben R. P. Courtney und H. F. Wakefield⁴⁾ ausgearbeitet. Diese beruht darauf, eine Metallfolie von dem Film ab-zuziehen, wobei der hierfür notwendige Kraftaufwand graphisch auf-gezeichnet wird. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß für die verschiedenen Filme charakteristische und reproduzierbare Versuchswerte erhalten werden und der Film selbst während der Bestimmung nicht ver-ändert wird. Die graphische Aufzeichnung läßt ferner Unregelmäßigkeiten in dem Adhäsionsvermögen über die gesamte Länge der Probe erkennen. Einzelheiten über das Untersuchungsgerät bringt die Originalarbeit.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 2053 (1934). — ²⁾ Angew. Chem. **47**, 305 (1934); vergl. diese Ztschrift. **100**, 199 (1935). — ³⁾ Chem. Ztg. **58**, 801 (1934). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 470 (1934).

Die Möglichkeit einer Oberflächenbestimmung von Glas, das in homogener Verteilung eine radioaktive Substanz enthält, durch elektroskopische Prüfung des Emanationsvermögens hat M. Heckter¹⁾ untersucht. Unter Verwendung von Gläsern mit Radium- oder Thorium-X-Gehalt zeigte es sich jedoch, daß systematische Zusammenhänge zwischen Korngröße und Oberfläche innerhalb einer Glasgrießfraktion nicht bestehen. Einzelheiten in der Originalarbeit.

H. Brückner.

Reagenzien. Die Verdampfung von Jod aus verdünnten Jod-Jodkaliumlösungen beim Durchleiten eines Luftstromes haben W. A. Hough und J. B. Ficklen²⁾ näher untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein sorgfältig gereinigter Luftstrom durch eine Filterwaschflasche, die 60 ccm 5%ige Jodkaliumlösung, 5 ccm 1%ige Stärkelösung und 10 ccm 0,00228 n-Jodlösung enthielt, unter verschiedenen Bedingungen durchgeleitet. Die Bestimmung der verdampften Jodmenge erfolgte in zwei nachgeschalteten, auf 6–10° gekühlten und mit je 60 ccm 5%iger Jodkalium- und 5 ccm 1%iger Stärkelösung beschickten Waschflaschen. Bei einer Versuchstemperatur von 6–10° konnte bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 7,6 l Minute keine Verdampfung von Jod festgestellt werden, bei 25° konnte ein Beginn derselben erst bei einer Gasströmungsgeschwindigkeit von mehr als 5 l Minuten beobachtet werden. Im letzteren Fall wird die Verdampfung von Jod ferner verstärkt bei einer Erhöhung der Jodkonzentration. Allgemein läßt sich diese somit durch Temperaturerniedrigung sowie durch Verringerung der Gasströmungsgeschwindigkeit und der Jodkonzentration herabsetzen.

Für die Herstellung von destilliertem Wasser von hohem Reinheitsgrad bei nur einmaliger Destillation hat A. A. Guntz³⁾ vorgeschlagen, dem Ausgangswasser je Liter 1–2 g Kaliumbisulfat, 2–4 g Bariumhydroxyd oder 1–2 g Ätznatron, ferner 10 mg Kupfer, 5 mg Kobalt oder 5 mg Nickel in Form ihrer Sulfate zuzusetzen. Um ein Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen zu vermeiden, wird der Dampf mittels einer Heizspirale überhitzt und nachfolgend durch ein Glaswollefilter filtriert.

Die Verwendbarkeit von i-Propylalkohol in der analytischen Praxis haben G. W. Ferner und M. G. Mellon⁴⁾ besprochen. Dieser kann in zahlreichen Fällen an Stelle des teureren Äthylalkohols zur Anwendung kommen, insbesondere als Lösungsmittel für organische Reagenzien, für die Herstellung von alkoholischer Kalilauge, für die Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen, ferner beispielsweise für die Trennung anorganischer Verbindungen durch fraktionierte Fällung, zum Auswaschen von Niederschlägen u. a. m. Dagegen kann i-Propylalkohol den Äthylalkohol nicht ersetzen für den Nachweis von Essigsäure als Ester und andere spezifische Reaktionen.

¹⁾ Glastechn. Ber. 12, 156 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3027 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 460 (1934). — ³⁾ Chim. et Ind. 31, Sonder-Nr. 4bis 238 (1934). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 345 (1934).

Auf die Eignung von Methylal als Lösungsmittel in der analytischen Praxis hat L. Espil¹⁾ hingewiesen. Der Vorzug des Methylals ist vor allem sein besseres Lösungsvermögen für organische Säuren gegenüber Äther, so daß der Verteilungskoeffizient erheblich kleiner wird. Das im Handel befindliche Methylal enthält stets geringe Mengen Methylformiat, das sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert und zuvor durch mehrstündiges Stehen des Methylals nach Zugabe von Ätzkali und Kaliumcarbonat sowie nachfolgende Destillation leicht entfernt werden kann. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt 600 *ccm/l* Wasser, die des letzteren in Methylal 50 *ccm/l* Methylal. Bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten Cp verschiedener organischer Säuren

$$C_p = \frac{\text{Säurekonzentration in Wasser}}{\text{Säurekonzentration im Lösungsmittel}}$$

für Äther und Methylal wurden nachfolgende Werte erhalten:

	Äther	Methylal		Äther	Methylal
Milchsäure . . .	11	2,5	Maleinsäure . .	71	8,6
Bernsteinsäure. .	6	2,4	Weinsäure. . .	260	14
Citronensäure . .	155	10			

Noch weiter erniedrigt werden kann der Verteilungskoeffizient durch Zugabe von Schwefelsäure und von Natriumsulfat zu der wäßrigen Lösung, wodurch die Löslichkeit des Methylals in Wasser herabgesetzt wird.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. W. M. Hartmann.

Literatur. C. J. van Nieuwenburg und Miss G. Dulfer, A short Manual of systematical Analysis by means of modern drop reactions. 2nd Edition. Verlag von D. B. Centens Uitg. Maatschappij (N. V.), Amsterdam-C 1935. Preis hfl. 3.75.

Das kleine Buch, dessen erstes Erscheinen wir erst vor kurzem besprochen haben²⁾, liegt nun schon in zweiter, nur unwesentlich veränderter Auflage vor, ein Beweis, daß es sich bewährt hat.

Die in dem Werkchen beschriebene Arbeitsweise ist eine halb-mikroanalytische, bei der an Stelle der Reagensgläser vielfach Porzellantüpfelplatten und Objektträger benutzt werden. Das Filtrieren wird durch Zentrifugieren ersetzt.

Den Trennungen ist das althergebrachte System der Schwefelwasserstoffmethode zugrunde gelegt. Bei den Identifizierungsreaktionen sind die neuerdings vorgeschlagenen Tüpfelreaktionen mit organischen

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1502 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 98, 50 (1934).

Reagenzien weitgehend berücksichtigt. Im übrigen kann das lobende Urteil unserer ersten Besprechung nur wiederholt werden.

W. Fresenius.

Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen. Für die Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen ist das Anwendungsgebiet des Wasserstoff-Reduktionsverfahrens nach A. Ledebur immer mehr beschränkt worden. Es hatte sich gezeigt, daß der Kohlenstoff der Proben, wenn er einen bestimmten Prozentsatz überstieg, auch an der Reaktion unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd teilnahm, die zusätzlich erfaßt werden mußten, und in silicierten Stählen findet eine Umsetzung zwischen den Oxyden der Probe und Silicium statt unter Bildung von Siliciumdioxyd, das nur bei den höchsten Temperaturen reduzierbar ist und daher durch das Wasserstoff-Verfahren nicht erfaßt werden kann.

In einem früheren Bericht¹⁾ habe ich gezeigt, daß die bei dem Wasserstoff-Verfahren auftretenden Oxyde des Kohlenstoffs auf die verschiedenste Weise analytisch ausgewertet werden. So oxydiert A. Pfeifer-Schiessl z. B. das entstehende Kohlenmonoxyd durch Jodpentoxyd zu Kohlendioxyd, und titriert die freiwerdende äquivalente Menge Jod mit Thiosulfat. Dieses Verfahren setzte sich aber nicht durch, weil sich später zeigte, daß bei den verwendeten Fräs- oder Bohrspänen eine Oberflächenadsorption von Sauerstoff stattgefunden hatte, die unberücksichtigt blieb; dann war auch die Grenze des Kohlenstoffgehaltes nicht angegeben, von dem ab ein Zusatzverfahren eingeschlagen werden mußte.

Nach einer Anzahl von Versuchen mit Stählen, deren Kohlenstoffgehalt unter der bisher als Höchstgrenze geltenden Menge von 0,2% lag, hatten E. Czermak und O. von Keil-Eichenthurn²⁾ nach dem einfachen Wasserstoff-Verfahren doch zweifelhafte Werte erhalten, so daß trotz des geringen Kohlenstoffgehaltes ein Zusatzverfahren notwendig erschien, das von den Verfassern in Anlehnung an das von Pfeifer-Schiessl vorgeschlagene Verfahren in eine für die Praxis genehme Form gebracht wurde. Dabei wurde aber nicht das freiwerdende Jod titriert, sondern die gebildete Kohlensäure wurde in Baritwasser absorbiert und mit Oxalsäure titriert. Untersuchungen von V. Froboese³⁾ hatten nämlich gezeigt, daß das Jodpentoxyd hartnäckig Jod zurückhält. Auch durfte das in einem Glycerinbad stehende Jodpentoxydrohr nicht über 100° C erhitzt werden, denn bei 2stündiger Versuchsdauer war bei 120° C in der Wasserstoffatmosphäre eine geringe Jodabspaltung festgestellt worden. Da das Jodpentoxyd bei längerer Benutzung an Oxydationsvermögen einbüßt, muß es von Zeit zu Zeit erneuert werden, durch Erhitzen im Sauerstoffstrom konnte es nicht genügend stark regeneriert werden.

Die von den Verfassern benutzte Apparatur besteht aus dem Wasserstoffentwickler, aus dem der Wasserstoff nacheinander ein Hartmann-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 91, 307 (1933). — ²⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 6, 145 (1932). — ³⁾ Diese Ztschrft. 54, 1 (1915).

rohr, einen Platinasbestofen und ein zweites Hartmannrohr durchströmt und dann in die Quarzröhre eintritt, die in dem Verbrennungssofen (einem Silitofen) liegt, welcher während der Dauer des Versuchs auf 1200°C gehalten wird. An dem Austritt des Quarzrohres sitzt zum Auffangen des H_2O -Sauerstoffs ein Phosphorpentoxydrohr und anschließend eine Waschflasche mit Schwefelsäure. Von hier aus gehen die Gase zur Absorption von Schwefelwasserstoff durch eine Flasche mit Cadmiumacetat und von da durch eine Flasche mit Baritlauge zur Absorption von bereits gebildetem Kohlendioxyd. Anschließend befindet sich das in einem Glycerinbad auf 100°C erwärmte Jodpentoxydrohr, in dem das vorhandene Kohlenmonoxyd zu Dioxyd oxydiert wird. In dem vorderen Schenkel des Jodpentoxydrohres befindet sich das Jodpentoxyd und im hinteren Schenkel häufig zu erneuerndes Tressensilber, das etwa vorhandenes freies Jod aufnimmt und so die Apparatur vor einer Verunreinigung durch Joddämpfe schützt. Hinter dem Jodpentoxydrohr befinden sich drei zur Absorption des gebildeten Kohlendioxyds mit Baritlauge gefüllte Flaschen, dahinter eine Sicherheitsflasche, die eine Lösung von Kupferchlorid in gesättigter Natriumchloridlösung und etwas Natrium-Palladiumchlorid zur Erkennung von Kohlenmonoxyd enthält. Am Ende sind noch eine Schutzflasche mit Schwefelsäure und die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe angeschlossen.

Nach Beendigung des Versuchs werden die Baritabsorptionsflaschen durch Zudrehen der an ihnen befindlichen Glashähne abgesperrt und die Titration wird unter Ausschaltung der Luft in einem CO_2 -freien Strom von Sauerstoff oder Stickstoff durchgeführt. Die mit dieser Apparatur erhaltenen Leerwerte betrugen im P_2O_5 -Rohr $0,1\text{--}0,3\text{ mg}$ Sauerstoff, im ersten Baritglas $0\text{--}0,3\text{ mg}$ und in den drei letzten Baritflaschen $0\text{--}0,2\text{ mg}$.

Mit den Ergebnissen von über 300 Sauerstoffbestimmungen versuchten nun die Verfasser die Ursachen des gefundenen wechselnden prozentualen Verhältnisses von Kohlenstoff- zu Wasserstoffsauerstoff zu ergründen. Bei der Analyse von Stahlproben mit durchschnittlich $0,1\%$ Mangan und $0,04\text{--}0,1\%$ Kohlenstoff zeigte sich, daß bei den Proben mit bis zu $0,05\%$ C 90% des Gesamtsauerstoffs als Wasser erfaßt wurden, der Anteil sank dann bis zu der Probe mit $0,10\%$ Kohlenstoff auf rund 70% . Bei einer zweiten Versuchsreihe gelangten Proben zur Untersuchung, die teils vor der Desoxydation, teils nach dem Einschmelzen entnommen worden waren. Hier trat ebenfalls ein deutlich bemerkbarer Unterschied im Analysenbefund auf. Bei den Proben vor der Desoxydation sank der H-Sauerstoff von 90% bei $0,05\%$ C in einer schwach ansteigenden Kurve auf 45% bei $0,30\%$ C und bei den Proben nach dem Einschmelzen von 90% bei $0,05\%$ C auf rund 48% bei $0,55\%$ C. Neben dem Kohlenstoffgehalt beeinflußt also noch etwas anderes die Sauerstoffbestimmung. Der Mangangehalt kam nach dem analytischen Ergebnis nicht in Frage, wohl aber schien die Bindungsart des Sauerstoffs die gesuchte Ursache zu sein, denn der Anteil des H-Sauerstoffs änderte sich bei gleichem Kohlenstoff- und Mangangehalt mit fortschreitendem Frischen. Nach dem Einschmelzen ist wahrscheinlich der an Mangan gebundene Teil des

Sauerstoffs in dem vorhandenen FeO-MnO-Gemisch stärker vertreten als in dem Zeitpunkt vor der Desoxydation, wo das Bad schon zufolge der Temperatursteigerung mehr FeII-oxyd aufzunehmen vermag. Wenn diese Annahme zutrifft, dann wird bei Proben mit gleichem Kohlenstoffgehalt, die unmittelbar nach dem Einschmelzen genommen werden, der höhere MnO-Gehalt im Sauerstoffgemisch des Bades eine geringere Kohlenoxydbildung bedingen als bei Proben, die vor der Desoxydation entnommen werden. Bei den letzteren erhält der Kohlenstoff in dem FeO-reicheren und somit leichter zu reduzierenden FeO-MnO-Gemisch eine größere Angriffsfläche. Diese Annahme scheint noch durch die Ergebnisse einer Versuchsreihe bestätigt zu werden, bei welcher sich eine direkte Abhängigkeit des von Wasserstoff reduzierbaren Sauerstoffanteiles vom Verhältnis MnO:FeO in der Schlacke ergab. Eine unterschiedliche Beteiligung des Kohlenstoffs an der Reduktion scheint aber nur bei Proben zu bestehen, die vor der Desoxydation einen höheren Kohlenstoffgehalt als 0,10% besaßen.

Bei der Sauerstoffbestimmung in unsiliciertem weichen Flußstahl nach dem erweiterten Wasserstoff-Reduktionsverfahren ist demnach zu beachten, daß der bisher für die Anwendbarkeit des einfachen Wasserstoff-Reduktionsverfahren als Höchstgrenze angenommene Gehalt von 0,2% Kohlenstoff zu hoch ist und daß der Anteil des durch Wasserstoff reduzierbaren Sauerstoffs teilweise abhängig ist von dem Mengenverhältnis der in dem Stahl vorhandenen MnII- und FeII-oxyde.

P. Bardenheuer und J. Schneider¹⁾ geben bekannt, daß es ihnen nach zahlreichen Versuchen gelungen ist, die Schwierigkeiten und Fehlerquellen bei der Sauerstoffbestimmung im Stahl nach dem Heißeextraktionsverfahren durch Einhaltung zweckmäßiger Arbeitsbedingungen zu beseitigen. Zu erwähnen ist, daß eine bessere Reduktion der im Stahl vorhandenen Oxyde erzielt wird, wenn die zugegebenen Oxyde nicht in pulveriger, sondern in gesinterter, stückiger Form eingebracht werden. Die Versuche betrafen auch den Einfluß, den Mangan und Silicium auf die Sauerstoffbestimmung ausüben, und die Verhältnisse bei der Reduktion des Aluminiumoxyds in Al-haltigen Stählen. Als Ergebnis ihrer Versuche kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß das Heißeextraktionsverfahren hinsichtlich der Genauigkeit mit dem Chloraufschlußverfahren und auch dem Wasserstoffreduktionsverfahren gleich zu setzen ist.

Das Heißeextraktionsverfahren wurde auch von B. M. Larsen und T. E. Brower²⁾ bearbeitet, die der Ansicht sind, daß nur derjenige Teil des im Stahl vorhandenen Sauerstoffs von Bedeutung sei, der in dem Stahl zu diffundieren vermag, und daß das einfache Wasserstoffreduktionsverfahren im Gegensatz zu den Angaben im vorangehenden Bericht schon bei Eisenproben mit nur 0,02% Kohlenstoff keine vollständige Erfassung des Gesamtsauerstoffs ermöglicht. Einen ausführlichen Bericht über die

¹⁾ Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung **13**, 215 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2614 (1932). — ²⁾ Trans. Americ. Inst. Mining metallurg. Eng. 1932; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1044 (1932).

Arbeit von Larsen und Brower bringt O. Meyer¹⁾. Danach gründen die Verfasser ihre Arbeit auf die von H. Petersen²⁾ angegebene Arbeitsweise, nach welcher das bei dem Wasserstoffreduktionsverfahren bei kohlenstoffhaltigen Stählen entstehende Kohlenoxyd durch katalytische Umsetzung in Methan übergeführt wird.

In einigen wichtigen Punkten wurde dieses Verfahren aber grundsätzlich abgeändert. So wird nicht mit stückigen Proben gearbeitet, die man zur Erniedrigung des Schmelzpunktes nach F. Wüst mit Zinn oder Antimon legiert, sondern mit verhältnismäßig dünnen Spänen, die den Vorteil größerer Gleichmäßigkeit bieten, wenn auf das Herausbröckeln von Einschlüssen genügend Rücksicht genommen wird. Der Nachteil der Spanprobenform, d. h. die bei der Herstellung der Späne an diesen auftretende Oberflächenoxydation wird durch eine Vorreduktion bei 500 bis 550° C zu beseitigen versucht, nachdem festgestellt worden war, daß bei diesen Temperaturen durch den Wasserstoff nur der an der Spanoberfläche absorbierte oder gebundene Sauerstoff entfernt wird. Bei der 1stündigen Vorreduktion werden zu gleicher Zeit auch die am Schiffchen oder den Wandungen des Reduktionsrohres haftenden Flüssigkeits- und Luftreste entfernt, so daß anschließend die etwa 2 Stunden dauernde Reduktion der Späne erfolgen kann. Der aus Wasserstoff, geringen Mengen von Wasserdampf und Kohlenoxyd bestehende Gasstrom geht nach dem Verlassen des Reduktionsofens durch ein mit Phosphorperoxyd oder mit entwässertem Magnesiumperchlorat gefülltes Wägerohr, dann durch ein U-Rohr, das zur Bindung von etwa gebildetem Schwefelwasserstoff, der den Katalysator vergiften würde, mit Kupfersulfatlösung getränkte Bimssteinstückchen enthält, anschließend durch das mit dem Nickel-Thordioxydkatalysator beschickte, auf 250° C erhitzte Umsetzungsrohr und schließlich durch ein Wägerohr, in dem die durch die Methankatalyse sekundär gebildeten Wassermengen aufgefangen werden. Die Wirksamkeit des Katalysators wird zeitweilig durch Umsetzung einer bekannten Menge von Kohlendioxyd nachgeprüft. Mit dieser Apparatur gelang es aber zuerst nicht, in Gegenwart von Eisen mit Schiffchen aus D 4-Masse, Aloska, Sillimanit oder Zirkon zufriedenstellende Leerwerte zu erhalten. Beim Arbeiten mit Schiffchen aus reiner Magnesia in Reduktionsrohren aus geschmolzenem Quarz sanken aber die Leerwerte erheblich und schließlich auf 0,2 mg H₂O h bei Benutzung eines senkrechten Reduktionsofens und eines frei hängenden, unten geschlossenen Eisenblechcylinders, der 20–30 g Probespäne aufnehmen konnte. Störende Reaktionen zwischen Rohrwand und Schiffchen waren dadurch ausgeschaltet.

Larsen und Brower probierten ihr Analysenverfahren, das übrigens für höher gekohlte, sauerstoffarme Stähle infolge der dabei eintretenden hohen Leerwerte nicht gut brauchbar ist, nur an fünf Stählen aus und erhielten dabei bedeutend höhere Werte als mit dem Vakuumerschmelzverfahren. Die Verfasser vermuten, daß beim Vakuumerschmelzverfahren der Austritt der entwickelten Gase infolge schlechter Diffusionsverhältnisse

¹⁾ Stahl u. Eisen 53, 306 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 92, 108 (1933).

erschwert und dadurch unvollständig wird, eine Annahme, die auf keinen Fall zutreffen kann. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß durch die Vorreduktion bei 500—550° C keine reinliche Trennung zwischen dem im Stahl enthaltenen und dem bei der Probenahme an den Spänen oberflächlich aufgenommenen Sauerstoff stattfindet.

Das Vakuumschmelzverfahren (oder auch Heißextraktionsverfahren) zur Bestimmung des Sauerstoffs in Eisen und Stahl hat eine ziemliche Verbesserung erfahren durch O. Meyer und R. J. Castro¹⁾, die bei ihrer Apparatur einen vervollkommeneten Kohlespiral-Vakuumofen und eine Neukonstruktion der Quecksilberluftpumpe verwenden.

Der neue Kohlespiralofen bietet gegenüber den bis jetzt benutzten Formen die Möglichkeit fast vollständiger Entgasung und gegenüber dem Hochfrequenzofen einen bedeutend niedrigeren Anschaffungspreis, ferner fehlen ihm feuerfeste Stoffe im Reaktionsraum. Infolge seiner betriebssicheren Heizung können die Versuchstemperaturen und somit auch die Leerwerte konstanter gehalten werden als mit dem Hochfrequenzofen. Mit beiden Öfen ist aber eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs bisher noch nicht gelungen.

Der alte, von H. Diergarten²⁾ benutzte Kohlespiral-Vakuumofen, der von den Verfassern abgeändert und vereinfacht worden war, ergab zuerst ebenso hohe Leerwerte, wie sie auch von Diergarten gefunden worden waren. Bei Verwendung von Wechselstrom an Stelle von Gleichstrom wurden dann die lästigen Lichtbogen- und Verdampfungserscheinungen ziemlich vermieden und durch den Einbau möglichst aschefreier und bei hohen Temperaturen ausgeglühter Graphitteile die Gasabgabe und die Gefahr von Ofenkurzschlüssen verringert. Es wurden dann noch Eisenteile durch Graphit ersetzt und Molybdänblechteile verwendet, so daß jetzt die Entgasungstemperatur bis auf 2025° C gesteigert werden konnte. Bei dem bei 1660° C anschließend unternommenen Leerversuch wurde aber bei einem mittleren Druck von 0,007 mm Hg-Säule immer noch ein Leerwert von 0,22 ccm CO/15 Minuten gefunden, der anscheinend durch den nicht richtig gewählten Durchmesser der Gasleitungen u. a. entstand, in denen Staustellen vorhanden waren.

Die lästigen Leerwerte entstehen durch die Reaktion zwischen Asche und Kohlenstoff der verwendeten Ofenteile, es verdampft Metall unter Bildung metallischer Niederschläge in den kälteren Teilen des Ofens, die bei erhöhtem Ofendruck während des Versuchs teilweise Gas aufnehmen, und damit reagieren und die absorbierten Gase beim Auspumpen des Ofens nur sehr langsam wieder abgeben. Diese schädlichen metallischen Niederschläge vermehren sich mit der Zeit und müssen von Zeit zu Zeit entfernt werden, um dem beim Einwurf der sauerstoffhaltigen Proben sich bildenden Kohlenoxyd eine möglichst geringe Angriffsfläche zu bieten. Molybdänblech fand dann noch weitere Verwendung in dem Kohlespiralofen, mit dem nach Anbringung einiger Verbesserungen schließlich die

¹⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 6, 189 (1932). — ²⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 3, 577 (1930); vergl. diese Ztschrft. 98, 342 (1934).

Entgasung bei 2200° C ausgeführt werden konnte. Bei dem folgenden Versuch bei 1720° C, einem Quecksilberdruck von 0,0002—0,00015 mm und einem Strombedarf von 59 A mit einem Tiegelstahl (0,0015 bis 0,0025% O) erreichten jetzt die Leerwerte die bisher noch kaum erreichte minimale Größe von 0,015—0,02 ccm CO in 15 Minuten, einen Betrag, der auch am Ende einer längeren Analysenreihe stets gleich blieb. Die Verfasser glauben, daß bei Verwendung von Wolfram als Heizkörper an Stelle von Graphit neben einer Verminderung der Analysenzeit die Reduktionstemperatur noch beträchtlich gesteigert werden kann, um damit die Leerwerte noch weiter zu verringern und die Analysengenauigkeit bei Stählen mit nur sehr wenig Sauerstoff entsprechend zu erhöhen. Bei einer über 1650° C liegenden Versuchstemperatur muß eine rasche, störungslose Reduktion des Aluminiumoxyds gelingen; bei Reduktionsversuchen mit Stählen, die vorher schon bei 1500—1550° C nach dem alten Verfahren untersucht worden waren, wurden nach dem verbesserten Vakuumschmelzverfahren fast stets beträchtlich höhere Sauerstoffwerte erhalten.

Hinsichtlich der Einzelheiten der nach dem Sprengelschen Prinzip konstruierten Quecksilberluftpumpe sei auf das Original verwiesen. Sie ähnelt manchen in früheren Bänden dieser Ztschrft. beschriebenen Konstruktionen z. B. der von L. v. Babo¹⁾, sie bedarf nach erfolgter Einstellung keinerlei Wartung mehr, leistet ein Mehrfaches des alten Modells und kann auch für andere gasanalytische Arbeiten verwendet werden.

Die Bedeutung der Sauerstoffbestimmung im Stahl nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren und dem Vakuumschmelzverfahren wird von P. S. Lebedew²⁾ von der praktischen Seite aus behandelt. Es werden die dabei verwendeten Apparaturen und die damit erzielten Temperaturen beschrieben.

Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Ferrooxyd, Kieselsäure, Titansäure und Tonerde im Graphittiegel unter Vakuum durch N. A. Ziegler³⁾, der diese Oxyde bei seinen Versuchen in entgasten, sauerstofffreien Kapseln aus hochgekohltem Eisen in die Apparatur einsetzte, zeigten, daß die Reduktion von Ferrooxyd überhaupt keine Schwierigkeiten bietet. Kieselsäure konnte innerhalb 50 Minuten bei 1600° C nur zu etwa 66% zersetzt werden, bei inniger Mischung mit Graphit erreichte die Reduktion jedoch in 10 Minuten rund 97%; dasselbe gilt für Titansäure. Tonerde wurde bei kleinsten Einwäge und mit einem großen Graphitüberschuß gemischt zu rund 92% reduziert.

R. Castro und A. Portevin⁴⁾ besprechen an Hand des Schrifttums die Formen, in denen der Sauerstoff im festen und flüssigen Eisen vorliegt, als Gas oder in Verbindung mit Kohlenstoff oder sonstigen Stoffen.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 19, 186 (1880). ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 2, 17 (1933); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 114 (1935). ³⁾ Min. and Metallurgy 14, 260 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 579 (1933). —

⁴⁾ Rev. Métallurgie 29, 414, 449, 492 und 553 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 642 (1933).

Auch werden die Verfahren besprochen, nach denen der Gasgehalt von Eisenproben durch Zerspanen in flüssigem Medium und Auflösen der Späne in Lösungsmitteln, die keine Reaktionsgase bilden, ermittelt wird, ebenso wie das Erhitzen und Schmelzen im Vakuum. Die Verfasser nehmen an, daß eine rein physikalische Lösung des Sauerstoffs im Eisen nicht vorliegt, sondern daß der Sauerstoff immer in irgendeiner Bindung im Eisen enthalten ist. Sämtliche verschiedenen Sauerstoffbestimmungsarten werden bezüglich der Apparatur, der Arbeitsbedingungen und der theoretischen Unterlagen kritisiert, u. a. auch die Umsetzung der Proben mit Aluminium (folgender Bericht), das Rückstandsverfahren und die elektrolytischen Verfahren. Der letzte Teil der Arbeit behandelt die mikroskopische Untersuchung der Einschlüsse nach entsprechender Vorbereitung der Proben wie Ätzen und Beobachten bei besonderer Beleuchtung und Auszählung der Einschlüsse.

M. Babsky¹⁾ beschreibt ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Oxyde im flüssigen Stahl, das in der Umsetzung des im Stahl gelösten Sauerstoffs mit metallischem Aluminium besteht, wobei sich Aluminiumoxyd bildet. Dieses wird dann bestimmt, indem die verschmolzene Stahlprobe in 30%iger Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumpersulfat gelöst und schließlich die Tonerde durch Zentrifugieren usw. abgeschieden und bestimmt wird. Die Ergebnisse nach diesem Verfahren stimmen mit den nach dem Heißextraktionsverfahren erhaltenen zufriedenstellend überein.

J. Cournot, A. Le Thomas und L. Halm²⁾ besprechen neben den bekannten Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen auch die Rolle, die der Sauerstoff im Gußeisen spielt, das bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Abkühlungsbedingungen sowohl grau wie auch weiß erstarren kann. Weiter enthält die Arbeit nichts von analytischer Bedeutung.

W. M. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1935. Preis RM. 21.—.

Die in den verschiedensten Zeitschriften erschienenen, auch an dieser Stelle vielfach besprochenen Arbeiten des Verfassers, über die Rhodanometrie der Fette sind in dem vorliegenden Buch zu einer einheitlichen Darstellung der Arbeitsweise und der bei den einzelnen Fetten erhaltenen Ergebnisse vereinigt. Jedem, der rhodanometrisch arbeitet, wird das Buch in hohem Grade willkommen sein.

L. Fresenius.

¹⁾ *Aciers spéc. Mét. Alliages* 9, [10] 228 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1277 (1935). — ²⁾ *Bull. Ass. techn. Fonderie* 6, 24 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 2304 (1933).

Untersuchung von Wasser und Abwasser. H. F. Kuisel¹⁾ hat eine Reihe wasserhygienischer Untersuchungen des Züricher Sees durchgeführt. In zwei Arbeiten teilt er die hierbei gesammelten methodischen Erfahrungen mit. Der Gesamtstickstoff wurde nach vorheriger Reduktion der Nitrats in saurer Lösung nach der Methode von Kjeldahl aufgeschlossen und in einem ähnlichen Apparat wie dem von J. K. Parnas und R. Wagner²⁾ bestimmt. Freies und gebundenes Ammoniak wurden unter Verwendung eines Puffergemisches (5,4 Teile ausgekochte 0,1 m-Boraxlösung + 4,6 Teile 0,1 n-Salzsäure), das bei 70° einen p_H -Wert von etwa 7,6 besitzt, im Vakuum bei erhöhter Temperatur ausgetrieben und titrimetrisch ermittelt. Weiterhin wurden die mit dem Folin-Ciocalteu-Reagens³⁾ bestimmbaren Stoffe (Aminosäuren) im Wasser ermittelt. Die Methode beruht darauf, daß Stoffe wie Aminosäuren, Harnsäure usw. eine Lösung von Phosphormolybdänwolframsäure zu Molybdänblau reduzieren. Die blaue Farbe wird dann colorimetrisch verwertet. Das Reagens wird in folgender Weise hergestellt: 100 g Natriumwolframat und 25 g Natriummolybdat werden in 700 *ccm* doppelt destilliertem Wasser gelöst und mit 50 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) sowie 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt. Man kocht die Mischung 10 Stunden am Rückflußkühler. Gegen Ende der Kochzeit gibt man 150 g Lithiumsulfat, 50 *ccm* Wasser und 5 Tropfen Brom zu und kocht nochmals 15 Minuten. Die grüne Farbe geht nach dem Bromzusatz in Gelb über. Nach dem Abkühlen füllt man auf 1 l auf und filtriert wenn nötig durch einen Glasfildertiegel. Das Nitrat-Ion wird mit Phenoldisulfonsäure in Anlehnung an die Methode von A. Grandval und H. Lajoux⁴⁾ bestimmt. Das Sulfat-Ion wird volumetrisch nach der Benzidin-Methode⁵⁾ erfaßt; das ausgefallene Benzidinsulfat wird in einen Glasfildertiegel filtriert und dann mit Kalilauge titriert. Das Phosphat-Ion wird nach der „Molybdänblau-Methode“⁶⁾ bestimmt. Calcium wird als Oxalat gefällt und der Niederschlag mit Permanganat titriert.

G. Ammer und H. Schmitz⁷⁾ beschreiben eine Farbreaktion auf Calcium, Strontium und Barium in Wässern. Erforderlich sind hierzu folgende Apparate und Reagenzien: 1. Vergleichsröhen von 12 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen und einer Marke bei 10 *ccm*. 2. 2 n-Natronlauge. 3. 10%ige wäßrige Gerbsäurelösung, die mit 0,1 g Salicylsäure auf 100 *ccm* haltbar gemacht ist. 4. Eingestellte Salzsäure und Natronlauge. Die Farbreaktion wird in folgender Weise ausgeführt: 10 *ccm* Wasser werden mit 2 Tropfen Natronlauge geschüttelt und dann mit 1 Tropfen Gerbsäurelösung sofort wieder umgeschüttelt. Bei Anwesenheit eines der drei Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium tritt ent-

¹⁾ Helv. Chimica Acta 18, 178 (1935) und 18, 332 (1935). — ²⁾ Biochem. Ztschrift. 125, 253 (1921); vergl. diese Ztschrift. 69, 72 (1926), hierzu auch diese Ztschrift. 100, 104 (1935). — ³⁾ Journ. of Biol. Chem. 73, 627 (1927); vergl. diese Ztschrift. 94, 370 (1933). — ⁴⁾ Compt. rend. 101, 62 (1885); vergl. diese Ztschrift. 25, 564 (1886). — ⁵⁾ Vergl. F. Raschig, Ztschrift. f. angew. Chem. 16, 818 (1903) und 19, 334 (1906); vergl. diese Ztschrift. 43, 113 (1904); 45, 777 (1906); 49, 463 (1910). — ⁶⁾ F. Feigl, diese Ztschrift. 61, 454 (1922); 74, 386 (1928). — ⁷⁾ Vom Wasser 8, II, 161 (1934).

sprechend der vorhandenen Menge ein blaugefärbter Niederschlag oder eine mehr oder weniger starke Blaufärbung auf. Bei geringer Erdalkalimenge entsteht nur eine Gelbfärbung. Empfehlenswert ist ein Blindversuch mit destilliertem Wasser. Zur colorimetrischen Bestimmung haben die Verfasser folgendes Verfahren verwendet: In die mittlere von drei Vergleichsröhrchen, die 12 *ccm* Fassungsvermögen und Marken bei 1, 2,5, 5 und 10 *ccm* sowie einen mit Gummipolstern versehenen Klappdeckel tragen, füllt man die neutrale und keine Schwermetallverbindungen enthaltende Probe, während man in die beiden andern Vergleichsröhrchen verschiedene Mengen Vergleichslösung gibt (zunächst 1 *mg* und 10 *mg* im Liter). Alle drei Röhrchen füllt man auf Marke 10 *ccm* auf, versetzt mit 2 Tropfen 2 *n*-Natronlauge und schnell hintereinander mit je 1 Tropfen Gerbsäurelösung. Nach dem Verschließen schüttelt man schnell und vergleicht innerhalb eines Zeitraumes von 2 Minuten. Stimmt die Färbung der mittleren Probe nicht mit einer der Vergleichslösungen überein, so wiederholt man den Versuch unter Konzentrationsänderung der Vergleichslösungen. Tritt in der mittleren Probe ein Niederschlag auf, so verdünnt man. Erscheint die Farbe in der mittleren Probe langsamer als in den beiden andern Gläsern, so liegt vermutlich Magnesium in über 30% der Calciumkonzentration vor. Zusatz von Magnesiumchlorid zu den Vergleichslösungen kann den Fehler beheben.

Zur Bestimmung der Phosphate in Wasser setzt Jul. Grant¹⁾ zu einer Probe des zu untersuchenden Wassers 5 *ccm* Salpetersäure und 4 *ccm* Ammoniummolybdatlösung. Nach 20 Minuten wird die entstandene Färbung mit derjenigen einer Lösung bekannten Phosphatgehaltes verglichen (Wert A). Zu einer gleichen Probe Wasser gibt man dann wiederum 4 *ccm* Ammoniummolybdatlösung und erst nach 1 Stunde 5 *ccm* Salpetersäure. Nach 20 Minuten wird auch hier die Farbstärke gegen Phosphatlösung gemessen (Wert B). Ist A gleich 2 B, so liegt kein Phosphat vor, im andern Fall berechnet sich der Phosphatgehalt aus der Formel $A - 2(A - B)$.

Mit der Phosphatbestimmung im Kesselhaus hat sich G. Ammer²⁾ befaßt. Der Verfasser hat verschiedene Verfahren auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft. Für laufende Kesselspeisewasser-Untersuchungen hält er das Oxin-Verfahren (Filtrationsmethode sowie Trübungsmessung³⁾ nicht für geeignet, dagegen empfiehlt er die Zinnfolien-Methode, die darauf beruht, daß durch Zugabe von Sulfo-Molybdatlösung und eines Streifens Zinnfolie zu einer Wasserprobe bei Anwesenheit von Phosphaten eine auf den Phosphor-Molybdänkomplex zurückzuführende Blaufärbung entsteht, die colorimetrisch erfaßt werden kann. Auch die Methode, bei der an Stelle von Zinnfolie Zinnchlorür verwendet wird, zeitigt gute Ergebnisse. Dagegen ist die Hydrochinon-Methode, die auf der Reduktion des Phosphormolybdänkomplexes durch Hydrochinon beruht, gegen Störungen zu empfindlich. Der Verfasser weist ferner auf die Beein-

¹⁾ Water and Water Eng. **36**, 470 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3293 (1934). — ²⁾ Die Wärme **55**, 307 (1932). — ³⁾ H. Th. Bucherer und F. W. Meier, diese Ztschrft. **85**, 334 (1931).

flussung der Alkalitätswerte bei Gegenwart von Phosphat hin. Die in Frage kommenden Korrekturen hat der Verfasser tabellarisch zusammengestellt.

Eine volumetrische Methode zur Sulfatbestimmung und ihre Anwendung bei Gegenwart von Phosphat beschreiben G. Ammer und H. Schmitz¹⁾. Die Methode stützt sich auf die Palmitat-titration von C. Blacher²⁾: Nachdem man die Alkalität des Wassers gegen Phenolphthalein und Methylorange bestimmt hat, setzt man 10 *ccm* 0,1 n-Calciumchloridlösung und 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zu. Zum Vertreiben der Kohlensäure schüttelt man oder kocht kurz auf. Nach dem Neutralisieren mit 0,1 n-Natronlauge kocht man zur Ausfällung des Phosphates 1 Minute lang, kühlt ab, beseitigt etwaigen Laugeüberschuß mit 0,1 n-Säure und titriert dann mit 0,1 n-Palmitatlösung bis zur eben eintretenden Rotfärbung. Man gibt dann 0,1 n-BaCl₂-Lösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung und noch 2 *ccm* Überschuß zu, kocht auf zur Ausfällung des Bariumsulfats, titriert jetzt mit 0,1 n-Palmitatlösung zurück und wertet nach Blacher den Sulfatgehalt aus. Multipliziert man die Anzahl der zur Fällung des Phosphats verbrauchten *ccm* 0,1 n-Calciumchloridlösung mit 31,7 und zieht vom Ergebnis 10 ab, so erhält man annähernd den Phosphat-Gehalt in *mg* PO₄ im Liter.

H. Reichelt³⁾ hat verschiedene titrimetrische Sulfatbestimmungen in ihrer Eignung für Kesselwasser-Untersuchungen einer Nachprüfung unterzogen. Geprüft wurden die Verfahren, die 1. auf der Fällung mit Bariumsalzen und deren Rücktitration, 2. auf der Titration mit Bleisalzen und 3. auf der Fällung mit Benzidin beruhen. Dabei wurde der reduzierende Einfluß der organischen Substanz auf die Analyse gezeigt. Von den in die erste Gruppe fallenden Methoden eignet sich das vom Verfasser etwas abgeänderte Palmitat-Verfahren am besten. Auch was den Zeitbedarf angeht, so ist das Palmitat-Verfahren wegen seiner verhältnismäßig kurzen Dauer den andern Verfahren vorzuziehen. Nachstehend das abgeänderte Palmitat-Verfahren: In 100 *ccm* Kesselwasser wird zunächst die Alkalität bestimmt (Methylorange), dann wird schwach angesäuert und zum Vertreiben der Kohlensäure 10 Minuten lang Luft durch die Probe geblasen. Man gibt dann eine der Sulfatmenge entsprechende Menge 0,1 n-Bariumchloridlösung zu, läßt 10 Minuten stehen und neutralisiert mit 0,1 n-Kalilauge (Phenolphthalein). Hierauf titriert man sofort mit Palmitatlösung auf den ersten Umschlag (nicht bis zur karminroten Farbe). Der Wirkungswert der einzelnen Lösungen wird in einem Blindversuch ermittelt.

K. Viehl⁴⁾ empfiehlt folgendes Verfahren zur Bestimmung von Sulfidschwefel in Abwasser: 100 *ccm* Wasser bringt man in einen 200 *ccm* Erlenmeyerkolben, um dessen Hals eine mit zwei Stiften versehene Schelle aus Messingblech gelegt ist. Nach Zusatz von Siedesteinen und 5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure setzt man eine aus einem Messingring

¹⁾ Vom Wasser 7, 185 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 53, 410 (1914); 58, 554, 558 (1919); 70, 109 (1927); 71, 386 (1927). — ³⁾ Chem. Ztg. 58, 871 (1934). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 58, 1041 (1934).

von 40 mm Durchmesser und 20 mm lichter Weite bestehende Verschlußkappe auf, in die man vorher ein Filter mit Gewebeeinlage einlegt. Die Gewebeeinlage ist mit Bleiacetatlösung getränkt (Filter Nr. 286 von Schleicher und Schüll). Die Kappe wird mit Gummi gedichtet, der in Berührung mit schwach sauren Dämpfen keinen Schwefelwasserstoff abgibt. Man erhitzt dann und hält 10 Minuten im schwachen Sieden. Die bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff entstehende Braunfärbung wird nach dem Trocknen des Filters mit Farbtönen verglichen, die mittels Standardlösungen erhalten worden sind. Erfassbar sind noch 0,02—0,8 mg Schwefelwasserstoff im Liter. Die Apparatur ist von Fr. Hegershoff, Leipzig C 1, Karolinenstraße 13, zu beziehen.

G. Ammer¹⁾ hat die Verfahren von E. Seyb (siehe unten) und A. Splittgerber (siehe unten) zur Bestimmung der Härte in härtearmen Wässern einer Nachprüfung unterzogen. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse beider Methoden gut mit der gewichtsanalytischen Methode übereinstimmen. Beide Verfahren stellen eine Abänderung der Methode von A. F. Boutron und F. H. Boudet²⁾ dar. Nach E. Seyb³⁾ werden 40 ccm Wasser (bei Kondensaten nach Zugabe von einer Messerspitze Kochsalz) in einer Schüttelflasche von Boutron und Boudet mit 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (1%ig) und je nach der Alkalität mit Säure oder Lauge (0,1 n) versetzt, bis eine gerade sichtbare Färbung vorhanden ist. Mittels der Meßröhre für Seifenlösung (Härteprüfer oder Hydrotimeter) läßt man nunmehr so lange Seifenlösung (die käufliche Lösung nach Boutron und Boudet wird mit Alkohol von 56 Vol.-% auf das 10fache verdünnt) zufließen, bis ein nicht mehr knisternder Schaum entsteht. Die am Härteprüfer abgelesenen Werte, geteilt durch 10, geben die Härtegrade an. Nach A. Splittgerber³⁾ füllt man 200 ccm Wasser (Kondensat nach Zusatz von Kochsalz) in einen 250 ccm-Schüttelcylinder, setzt 3—4 Tropfen Phenolphthalein zu und stellt mit Lauge oder Säure auf deutlich sichtbare Färbung ein. Mittels einer in ccm eingeteilten Bürette gibt man dann die Seifenlösung (käufliche Lösung nach Boutron und Boudet, 5fach verdünnt) zu, bis ein nicht mehr knisternder Schaum entsteht. Die zuletzt verbrauchten 2,5 ccm Seifenlösung zeigen keine Härte an. Erst von den darüber hinaus verbrauchten ccm zeigt 1 ccm 0,2⁰ Härte an.

Ein einfaches Verfahren zur Schnellbestimmung der Kieselsäure im Kesselspeisewasser bei Anwesenheit von Phosphat beschreibt G. Ammer⁴⁾. Die Methode stützt sich auf das von C. Urbach⁵⁾ vorgeschlagene stufenphotometrische Verfahren, nur wird hier colorimetrisch mit Vergleichslösungen von Kaliumchromat und Pikrinsäure gearbeitet. Erforderliche Apparate und Reagenzien: 1. Zwei bis drei Colorimeterröhren mit eingeschliffenem Tropfstopfen; die Röhren tragen Marken bei 100, 103 und 113 ccm. 2. 1 Schöpflöffel, der etwa 1 g pulveri-

¹⁾ Vom Wasser 8, II, 138 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 67, 131 (1925/26). — ³⁾ Vorschrift mitgeteilt von der Vereinigung der Großkesselbesitzer an Ammer. — ⁴⁾ Vom Wasser 8, II, 134 (1934). — ⁵⁾ Mikrochemie 14, 189 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. 99, 455 (1934).

siertes Ammoniummolybdat faßt. 3. Eine Tropfflasche für die Vergleichslösung, die Tropfen von 0,05 *ccm* abgibt. 4. Salzsäure (1 Teil konz. Salzsäure + 3 Teile Wasser). 5. 10%ige Oxalsäurelösung. 6. 0,53%ige Kaliumchromatlösung oder 0,06%ige Pikrinsäurelösung. Arbeitsweise: 100 *ccm* des klaren zu untersuchenden Wassers werden bei 20° in ein Colorimeterrohr gefüllt, mit 1 g Ammoniummolybdat bis zur Lösung geschüttelt und dann mit Salzsäure bis zur Marke 103 ergänzt. Nach abermaligem Schütteln läßt man 5 Minuten einwirken, setzt jetzt 10 *ccm* Oxalsäurelösung zu und vergleicht nach 3 Minuten mit einem Colorimeterrohr, das man mit 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers füllt, auf 113 *ccm* mit destilliertem Wasser ergänzt und nunmehr bis zur Farbgleichheit tropfenweise mit einer der Vergleichslösungen (6) versetzt. Gefärbte Wasserproben lassen sich durch 1–2 Messerspitzen Entfärbungskohle entfärben. Liegt der Phosphatgehalt über 200 *mg* im Liter oder der Kieselsäuregehalt über 20 *mg* im Liter, so wird das Wasser vorher verdünnt. Vergleichsbestimmungen mit bekannten Kieselsäuremengen lieferten gute Übereinstimmung.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure in Kesselwasser empfiehlt M. C. Schwartz¹⁾ folgendes Verfahren: Zu 110 *ccm* Kesselwasser gibt man 50 *ccm* Pufferlösung (A: 12,4 g Borsäure + 100 *ccm* n-Natronlauge, B: 0,1 n-Natronlauge; 6 Teile A + 4 Teile B werden gemischt, $p_H = 10$) und 2 *ccm* m-Calciumchloridlösung und rührt tüchtig um. Zur Abscheidung des Calciumphosphatniederschlages läßt man 2 Stunden unter öfterem Umrühren stehen. Dann wird filtriert. 50 *ccm* des Filtrates werden mit 2 *ccm* Ammoniummolybdatlösung [10%ige Lösung von $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \cdot 4 H_2O$] und 1 *ccm* Salzsäure (3:2) versetzt. Nach 10–15 Minuten colorimetriert man gegen Kaliumchromat- oder Pikrinsäurelösung. Außerdem wird ein Blindversuch durchgeführt. Die maximale Grüngelbfärbung wird bei dem p_H -Wert 1,1 erreicht.

Mit der Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wässern, die verschiedene oxydierende und reduzierende Stoffe enthalten, haben sich B. A. Skopinzew und J. S. Owtschinnikowa²⁾ befaßt. Vor allem haben die Verfasser den Einfluß oxydierender und reduzierender Stoffe auf die Winkler-Methode untersucht. Danach ist bei Wässern mit einer Oxydierbarkeit von 20–30 *mg* Sauerstoff je Liter und bei Abwesenheit von anorganischen Reduktionsmitteln die direkte Methode nach L. W. Winkler³⁾ verwendbar, wenn die Lösungszeit des Niederschlages und die Titrationszeit nicht stark verzögert ist. Bei hohem Gehalt an organischen Stoffen empfiehlt sich der Vergleich mit der Jodprobe. Nitrithaltige Wässer lassen sich untersuchen bis zu einem Gehalt von 0,3 *mg* Nitrit je Liter. Bei höherem Gehalt kann die Methode Verwendung finden, wenn man sofort nach der Auflösung des Niederschlages in die Säure den p_H -Wert durch Zugabe von Kaliumacetat auf den Wert 4,0 puffert. Die direkte Methode läßt sich auch bei Ferri-Eisengehalten bis 25 *mg* je Liter verwenden, wenn man dafür sorgt, daß die

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 364 (1934). — ²⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 1173 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1824 (1934). — ³⁾ Diese Ztschrift. **53**, 665 (1914).

Titration 6 Minuten nach dem Auflösen des Niederschlages beendet ist. Bei höheren Eisengehalten ist die Verwendung von 85%iger Phosphorsäure notwendig. Aktives Chlor bis 0,3 *mg* im Liter stört die direkte Bestimmung des Sauerstoffs nach Winkler nicht, bei höheren Gehalten ist das Chlor in einer Parallelbestimmung zu ermitteln.

H. Stamm¹⁾ beschreibt eine Methode zur Bestimmung der Oxydierbarkeit von natürlichem Wasser und Abwasser. Die Methode arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Oxydationszeit von wenigen Minuten. Sie ist kaum abhängig von der Einwirkungsdauer, der Menge der Flüssigkeit und der Konzentration der Lösungen. Nitrit und Chlorid stören nicht. Nachstehend die Arbeitsweise: In 100 *ccm* Wasser löst man zunächst 5 *g* Bariumchlorid und unter Umschwenken 20—25 Plätzchen Natriumhydroxyd. Dann setzt man 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung zu und läßt unter Umschwenken 10 Minuten stehen. Darauf titriert man den Permanganatüberschuß mit 0,1 n-Natriumformiatlösung (3400 *g* HCOONa im Liter) zurück, indem man die rote Lösung auf farblos titriert, wobei dunkelgrünes Bariummanganat ausfällt. Wenn die Hälfte des Permanganats verbraucht ist, gibt man weitere Formiatlösung nur langsam zu (2—3 Tropfen je Sekunde). Sind $\frac{9}{10}$ des ursprünglichen Permanganates reduziert, so wird die Farbe der Lösung heller. Zur Beschleunigung gibt man jetzt 15—20 Tropfen Nickelnitratlösung [1 *g* Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O in 100 *ccm*] zu und titriert zu Ende. Sollten nach dem Nickelzusatz mehr als 2 *ccm* Formiatlösung verbraucht werden, so setzt man erneut 5—10 Tropfen Nickelnitratlösung zu. Die gesamte durch die oxydierende Wirkung des Wassers verbrauchte Permanganatmenge soll 7—8 *ccm* nicht übersteigen. Sind weniger als 2 *ccm* verbraucht worden, so arbeitet man aus Gründen der Genauigkeit mit 0,01 n-Permanganatlösung. Der Titer der Formiatlösung ist täglich zu kontrollieren.

Mit der Methodik der Chlorzahlbestimmung im Wasser hat sich H. Ivekovic²⁾ befaßt. Der Verfasser weist darauf hin, daß Chlorzahl nach V. Froboese³⁾ und Chlorbindungsvermögen nach H. Bruns⁴⁾ oder W. Olszewski⁵⁾ streng auseinandergehalten werden müssen. Mit dem Permanganatverbrauch kann nur die Chlorzahl verglichen werden, nicht dagegen das Ergebnis der Methoden, die mit kleineren Chlorkonzentrationen arbeiten. Als Chlorzahlbestimmungsmethode empfiehlt der Verfasser das Froboese-Verfahren in der Abänderung von A. Kaeß⁶⁾: Zu 100 *ccm* Wasser gibt man in einen Erlenmeyerkolben 20 *ccm* 0,02 n-NaOCl-Lösung und hält 30 Minuten im siedenden Wasserbad. Dann kühlt man 5 Minuten unter fließendem Wasser und titriert nach Zusatz von 0,5—1,0 *g* KJ und 5 *ccm* Salzsäure (1:1) mit 0,02 n-Thiosulfatlösung den Chlorüberschuß zurück. Das Verhältnis Chlorzahl > KMnO₄-Verbrauch deutet nun auf Anwesenheit von

¹⁾ Angew. Chem. 48, 150 (1935). — ²⁾ Archiv za Hemiju i Farmaciju 8, 185 (1935). — ³⁾ Arb. Reichs-Gesundh.-Amt 52, 211 (1920); vergl. diese Ztschrft. 61, 197 (1922). — ⁴⁾ Gas- u. Wasserfach 65, 713 (1922). — ⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 39, 1309 (1926); vergl. diese Ztschrft. 71, 263 (1927). — ⁶⁾ Arch. f. Hyg. u. Bakteriologie 107, 42 (1931); vergl. diese Ztschrft. 92, 127 (1933).

Eiweißabbauprodukten, die sowohl pflanzlicher wie fäkaler Herkunft sein können, es zeigt nicht ohne weiteres eine fäkale Verunreinigung an. Falsch wäre es, aus dem Verhältnis (Chlorzahl $< \text{KMnO}_4$ -Verbrauch auf Abwesenheit von Eiweißabbauprodukten zu schließen. Aus der Chlorzahl kann man nur in Verbindung mit andern analytischen Befunden Schlüsse auf die Beschaffenheit der organischen Substanz des Wassers ziehen.

Mit der Ausschaltung falscher Chlorproben hat sich R. D. Scott¹⁾ befaßt. Der Verfasser weist darauf hin, daß die normale o-Tolidinprobe auf Restchlor nur in Abwesenheit größerer Mengen Mangan und Nitrit (unter 0.01 mg/l) anwendbar ist. Wasserstoffsuperoxyd beseitigt zwar Manganverbindungen und Nitrite, bei natürlichen Wässern jedoch auch teilweise das Restchlor, bei Mengen von 0.1 mg Restchlor sogar alles Restchlor. In Gegenwart von Manganverbindungen und mehr als 0.3 mg Nitritstickstoff im Liter setzt man zu zwei Proben des Wassers von 100 ccm je 1 ccm 20%ige Magnesiumsulfatlösung und 1 ccm 4,5 n-Natronlauge zu, zentrifugiert dann 3 Minuten, setzt eine stärker saure o-Tolidinlösung zu und liest nach 5 Minuten die Färbung ab. Man kann auch den Nitritgehalt für sich bestimmen und den 0,8fachen Wert vom Tolidinwert abziehen. Bei Anwesenheit von größeren Nitritgehalten kann man das Restchlor auch durch Stärkelösung ermitteln, da die Reaktion bei p_{H} -Werten über 4,2 nicht von Mangan und Nitrit beeinflußt wird. Durch Abkühlung und größeren Zusatz kann deren Empfindlichkeit bis auf 0.02 mg/l gesteigert werden.

Zum Nachweis und zur schnellen Bestimmung von sehr kleinen Mengen Chlor in Wasser schlägt L. Leroux²⁾ folgendes Verfahren vor: Zum Chlornachweis gibt man zu 50 ccm des zu untersuchenden Wassers einen Krystall Bromkalium und löst ihn durch Umschütteln auf. Alsdann gibt man 1 ccm Fuchsin-schwefelsäure (10 ccm wäßrige Fuchsinlösung $\frac{1}{1000} + 100 \text{ ccm}$ Schwefelsäure $\frac{1}{20}$) und 1 ccm Essigsäure zu. Bei Gegenwart von Chlor tritt eine rosaviolette Färbung auf, die nach $\frac{1}{4}$ Stunde stabil wird. Man kann den gebildeten Farbstoff auch mit 3 ccm Chloroform ausschütteln. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes colorimetriert man gegen eine 0.002 n -Kaliumpermanganatlösung, deren Färbung identisch mit der Fuchsinfärbung ist.

Das Vorkommen und die Bestimmung von Mangan in Seewasser behandelt eine Arbeit von Thomas G. Thompson und Thomas L. Wilson³⁾. Zur Bestimmung des Mangans wird 1 l filtriertes Seewasser zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 30 ccm konz. Schwefelsäure behandelt. Man erhitzt so lange, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, gibt dann in eine Platinschale und erhitzt, bis die Schwefelsäure entwichen ist und die zurückbleibenden Salze geschmolzen sind. Darauf erhitzt man 5 Minuten über starkem Brenner. Nach dem Abkühlen löst man in 50 ccm eines Reagenses, das in folgender Weise

¹⁾ Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 634 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2572 (1934). — ²⁾ Compt. rend. **199**, 1225 (1934). —

³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 233 (1935).

bereitet wird: 120 *ccm* manganfreie konz. Schwefelsäure gibt man zu 1880 *ccm* destilliertem Wasser, danach setzt man 2,4 *g* Natriumperjodat¹⁾ zu, erhitzt zum Sieden, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad stehen und füllt nach dem Abkühlen in eine dunkle Flasche. Die oben erhaltene Salzlösung (50 *ccm*) wird zum Sieden erhitzt und durch manganfreien Asbest filtriert. Man füllt dann die Lösung mit dem beschriebenen Reagens auf 100 *ccm* auf, kocht nochmals auf, setzt 0,05 *g* Natriumperjodat zu und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und colorimetriert dann gegen eine Standardpermanganatlösung, die man in folgender Weise bereitet: 0,1579 *g* umkrystallisiertes Kaliumpermanganat werden in Wasser aufgelöst; die Lösung wird mit 3 *ccm* 2 *n*-Schwefelsäure versetzt und durch Zugabe von 0,4 *g* Natriumsulfit reduziert. Man kocht dann so lange, bis das Schwefeldioxyd verschwunden ist, und füllt nach dem Abkühlen auf 1 *l* auf. Zu 10 *ccm* der Standardlösung gibt man 30 *ccm* Perjodatreagens und 1,2 *ccm* konz. Schwefelsäure. Nach dem Mischen setzt man 0,3 *g* Natriumperjodat zu, erhitzt zum Sieden, hält 30 Minuten auf dem Wasserbad in der Wärme und verdünnt nach dem Abkühlen auf 1 *l*. Diese Lösung entspricht $1,0 \cdot 10^{-2}$ *mg* Mn je *kg* Seewasser. Nach dieser Methode können noch $0,18 \cdot 10^{-4}$ *mg*-Atome Mn nachgewiesen werden. Der Mangangehalt des Seewassers schwankte zwischen $0,2 \cdot 10^{-4}$ und $1,8 \cdot 10^{-4}$ *mg*-Atome je *kg*. 0,07% der Asche des Planktons bestanden aus Mangan. Planktonreiches Wasser zeigt wenig gelöstes Mangan. Schlamm vom Seeboden enthielt 0,05–0,30% Mangan in der Trockensubstanz.

Eine Abänderung der Methode von L. W. Winkler²⁾ zur Bestimmung von Blei in Trinkwasser hat B. Willberg³⁾ ausgearbeitet. Das Verfahren besteht darin, daß man zunächst das Blei anreichert und dann durch Fällung mit Schwefelwasserstoff von dem störenden Eisen und Zink befreit. Nachstehend die Arbeitsweise: Bei Bleigehalten von 0,2–2,0 *mg* werden 2 *l* Wasser mit 20 *ccm* *n*-Calciumchloridlösung versetzt und nach dem Umschütteln mit 10 *ccm* 2 *n*-Na₂CO₃-Lösung gefällt, wobei das ausfallende Calciumcarbonat das Blei quantitativ mitreißt. Man filtriert dann durch einen Goochtiegel ab und löst den Niederschlag in 30 *ccm* *n*-Salzsäure. Hierauf verdünnt man auf 150 *ccm*, sättigt mit Schwefelwasserstoff, läßt über Nacht im verschlossenen Kolben stehen und filtriert dann unter Nachwaschen mit 50 *ccm* 0,2 *n*-Salzsäure ab. Die Sulfidfällung wird dann in Bromwasser gelöst und die Lösung durch Kochen von Brom befreit. Jetzt füllt man in einem Meßkolben auf und colorimetriert in folgender Weise: Ein 0,2–0,5 *mg* Blei entsprechender aliquoter Teil der Lösung wird in das Colorimeterrohr gebracht. In ein zweites Rohr gibt man das gleiche Volumen destilliertes Wasser und so viel einer Bleistandardlösung als etwa in dem zu untersuchenden Wasser erwartet wird. Beide Röhren versetzt man dann mit 2 *ccm* starkem Ammoniak und, zur Beseitigung der Kupferwirkung, mit 0,5 *ccm* 10%iger

¹⁾ Als Paraperjodate werden vielfach Salze der Orthoperjodsäure H₅JO₆ bezeichnet. — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 54, 273 (1915). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 85 (1935).

Kaliumcyanidlösung. Nach Zusatz von je 1 ccm n-Natriumsulfidlösung wird colorimetriert.

Die Phenolbestimmungen in Wasser und Abwasser haben F. Meinek und M. Horn¹⁾ kritisch beleuchtet. Nach ihrer Meinung können die derzeitigen Methoden im Sinne anderer quantitativen Bestimmungen nicht als genau angesehen werden. Soweit das Bromierungsverfahren in Frage kommt, liegen die Schwierigkeiten in der Feststellung des richtigen Faktors, der zur Umrechnung des Titrationsergebnisses auf mg Phenol im Liter verwendet wird. Bei der Bestimmung von flüchtigen und nicht flüchtigen Phenolen ist zu bedenken, daß eine Trennung zwischen beiden Arten nicht möglich ist. Was die colorimetrischen Untersuchungsverfahren angeht, so treten Fehler dadurch auf, daß die mit Phenol-Kresolgemisch angesetzten Vergleichslösungen andere Zusammensetzung aufweisen als die Untersuchungslösung. Aus diesem Grund empfehlen die Verfasser, die Untersuchungsergebnisse nicht in mg Phenol im Liter anzugeben, sondern eine Ausdrucksform zu wählen, die den geschilderten Fehlerquellen Rechnung trägt. Die Verfasser empfehlen folgende Begriffe: „Flüchtigkeitszahl“, die den bromometrisch oder colorimetrisch ermittelten Gehalt eines Liters Wasser an wasserdampfgefährlichen Stoffen angibt unter Verzicht auf die Milligrammangabe, und den „Gesamtphenolwert“, der den nach den gebräuchlichen Verfahren ermittelten, annähernden Gesamtgehalt eines Liter Wassers an Phenolen unter Verzicht auf Milligrammangabe darstellt.

A. Engelhardt²⁾ macht einige Bemerkungen zu dieser Arbeit. Unter anderem weist er darauf hin, daß von E. Kres³⁾ schon früher an Stelle der absoluten relative Werte empfohlen wurden („Phenolwertfaktor“ und „Gaswasser-Phenolwert“). F. Meinek und M. Horn⁴⁾ geben einige Richtigstellungen zu der Entgegnung. Sie betonen, daß eine Kritik an der Benutzung der Wasserdampfdestillation in ihrer Arbeit nicht enthalten ist.

E. Voelcker⁵⁾ berichtet über einen Fall chemischer und bakteriologischer Wasseruntersuchung, bei dem sich einerseits eine in chemisch-hygienischer Hinsicht einwandfreie Zusammensetzung ergeben hat, bei dem aber andererseits bakteriologisch Colibazillen festgestellt wurden. Weitere Untersuchungen zeigten, daß der Brunnen in einwandfreiem Gelände lag. Eine aus der Oberfläche des Brunnenspiegels entnommene bakteriologische Probe zeigte wiederum Colibazillen, während das Wasser aus der Tiefe frei davon war. R. Strohecker.

Untersuchung von Kakao, Schokolade und Marzipan. Neue kombinierte refraktometrische Fett- und Zuckerbestimmungen in Kakao und Schokolade beschreibt W. Leithe⁶⁾. Die refraktometrische Fettbestimmung in Kakao und Schokolade ohne Bestimmung des Zuckers wird in folgender Weise vorgenommen: 3 g Kakaopulver

¹⁾ Angew. Chem. 47, 625 (1934). — ²⁾ Angew. Chem. 47, 763 (1934).

— ³⁾ Brennstoffchemie 11, 369 (1930). — ⁴⁾ Angew. Chem. 47, 763 (1934). —

⁵⁾ Analyst 59, 816 (1934). — ⁶⁾ Ztschr. f. Unters. d. Lebensm. 68, 369 (1934).

oder fein geriebene Schokolade werden mit genau 5 *ccm* Benzin in einem Zentrifugenrohr 2 Minuten geschüttelt und 5 Minuten zentrifugiert (Tourenzahl 3000 je Minute). Die klare Fettlösung wird mit dem Zeiss-refraktometer (Prisma III) refraktometriert. Die refraktometrische Fettbestimmung in Schokolade, kombiniert mit der polarimetrischen Zuckerbestimmung geschieht in folgender Weise: 5 *g* Schokoladengrieß werden mit 30 *ccm* Bleiessig (1 Raumteil offizineller Bleiessig + 9 Raumteile Wasser) in einem 100 *ccm*-Zentrifugenrohr geschüttelt, hierauf mit 10 *ccm* Benzin versetzt und nach dem Verschließen wiederum 2 Minuten kräftig zur Emulsion durchgeschüttelt. Man zentrifugiert dann wie oben, refraktometriert die Fettlösung und polarisiert die mit einer Pipette abgesaugte, filtrierte wäßrige Lösung in einem 200 *mm*-Rohr. Zur kombinierten refraktometrischen Fett- und Zuckerbestimmung in Schokolade verfährt man wie folgt: 3 *g* Schokolade werden in einem 30 *ccm*-Zentrifugenrohr mit 10 *ccm* Bleiessig (1 + 9) benetzt, nach Zusatz von 5 *ccm* Benzin 2 Minuten geschüttelt und dann 5 Minuten zentrifugiert. Die Fettlösung wird dann refraktometriert. Die Zuckerlösung wird durch eine Scheidepipette (Glasrohr mit eingedrücktem Wattebausch) in ein Gläschen übergeführt und mittels Prisma I nach dem Temperieren refraktometriert.

Tabelle.

Refraktometeranzeigen (R) für Lösungen von *g* Saccharose + 10 *ccm* Wasser.

R	<i>g</i>	p. p.	R	<i>g</i>	p. p.	R	<i>g</i>	p. p.
30	0,414		50	0,987	30	70	1,586	31
31	0,442	28	51	1,016	29	71	1,617	31
32	0,470	28	52	1,045	29	72	1,648	31
33	0,499	29	53	1,075	30	73	1,679	31
34	0,527	28	54	1,104	29	74	1,710	31
35	0,555	28	55	1,134	30	75	1,741	32
36	0,583	29	56	1,164	30	76	1,773	31
37	0,612	28	57	1,194	30	77	1,804	31
38	0,640	29	58	1,224	30	78	1,835	32
39	0,669	29	59	1,254	30	79	1,867	31
40	0,698	29	60	1,283	29	80	1,898	32
41	0,727	29	61	1,313	30	81	1,930	32
42	0,756	28	62	1,343	30	82	1,962	31
43	0,784	29	63	1,373	30	83	1,993	33
44	0,813	29	64	1,403	30	84	2,026	32
45	0,842	28	65	1,433	30	85	2,058	33
46	0,870	29	66	1,463	31	86	2,091	32
47	0,899	29	67	1,494	31	87	2,123	32
48	0,928	29	68	1,525	30	88	2,155	32
49	0,957	30	69	1,555	31	89	2,187	32
						90	2,219	32

Zur Kontrolle werden destilliertes Wasser und verdünnte Bleiessiglösung gleichfalls gemessen. Das verwendete Benzin besaß einen Siedepunkt von 90—100°, eine Dichte von 0,719 bei 20° und bei 17,5° einen Brechungsindex von 1,4040. Der Fettgehalt der untersuchten Probe ergibt sich aus folgender Formel:

$$n_{\text{Fett}} = (n_{\text{Lösung}} - n_{\text{Benzin}}) \frac{g_{\text{Benzin}}}{n_{\text{Fett}} - n_{\text{Lösung}}}$$

n_{Fett} , der Brechungsindex des Kakaofettes, wurde zu 1,4581 (1 g in 10 *ccm* Benzin) ermittelt. Der Zucker wird nach der refraktometrischen Ablesung in folgender Weise ermittelt: Von dem Refraktionswert der Zuckertlösung zieht man die Differenz zwischen Refraktionswert des Bleiessigs und dem des Wassers ab. Mit Hilfe dieses Wertes (R) entnimmt man der Tabelle S. 142 den entsprechenden Zuckergehalt (g) und rechnet auf 100 g Ausgangsmenge um.

Zur Saccharosebestimmung in Schokolade und Früchten gibt A. Foschini¹⁾ folgende Vorschriften. a) Schokolade: 2mal 13 g der gepulverten Schokolade werden im 100 *ccm*, bzw. 200 *ccm*-Kolben mit Alkohol durchfeuchtet und mit 75 *ccm* kaltem Wasser unter öfterem Schütteln $\frac{3}{4}$ Stunden stehen gelassen. Man klärt, füllt auf und filtriert in üblicher Weise. Darauf wird polarisiert. Das Volumen des Unlöslichen berechnet man nach folgender Gleichung:

$$v = 100 \left(a - \frac{2b}{a} - b \right)$$

a = Polarisation bei 100 *ccm*; b = Polarisation bei 200 *ccm*

Aus den Polarisationswerten vor (P) und nach Inversion (P_1) berechnet man die Saccharose nach folgender Gleichung:

$$\% \text{ Saccharose} = [8 \times 26 (P - 2 P_1) / 142,65 \times 0,5 t]$$

b) Früchte: Man verwendet 40 g Substanz, zerreibt im Mörser mit CaCO_3 , spült in einen 200 *ccm*-Kolben (150 *ccm* Flüssigkeitsvolumen) und läßt 24 Stunden stehen. Man klärt dann mit Bleiessig, entbleit mit Natriumsulfat, füllt zur Marke auf und gibt zur Kompensation des Ungelösten 2,4 *ccm* Wasser zu. Nach dem Umschütteln wird vor und nach Inversion polarisiert. Die Berechnung der Saccharose geschieht nach obiger Gleichung.

Beiträge zur Kakaountersuchung, und zwar bezüglich des Gehaltes des Kakaokerns an Chloriden, Calcium und Magnesium, haben J. Großfeld und E. Lindemann²⁾ geliefert. Der mittlere Gehalt an Chloriden (Cl) betrug in 11 Proben Kakaobohnen, Kakaokern und Kakaomasse 0,030% $\pm$ 0,007. Der Calciumgehalt wurde in 15 Proben zu 0,075% $\pm$ 0,018, der Magnesiumgehalt in 3 Proben zu 0,29% $\pm$ 0,01 ermittelt. Der Gehalt an Phosphorsäure (P_2O_5) betrug 1,05% $\pm$ 0,05. Chloride wurden nach E. Votoček³⁾, nach Klärung mit Ferrocyankalium und Zinksulfat, titriert. Calcium wurde als Oxalat aus

¹⁾ Industria chimica 9, 1636 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1792 (1935). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 45 (1935). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 60, 417 (1921).

mineralsaurer Lösung nach Abstumpfung der Säure durch Ammoniumacetat bis zum Methylorange-Umschlag gefällt. Die Phosphorsäurebestimmung wurde nach dem Molybdatverfahren nach Veraschen mit Magnesiumacetat oder mit Hilfe der Kaliumhydroxyd-Salpeterschmelze durchgeführt.

Zur Bestimmung des Chinins in Schokoladeplätzchen empfehlen A. Justianos und J. Pierry¹⁾ an Stelle der fehlerhaften Methode der griechischen Pharmakopoe zunächst mit Petroläther und nicht mit Äther zu extrahieren. Darauf wird mit Alkohol ausgezogen, nach Verdunsten des Alkohols mit Lauge versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden eingedunstet; der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen und schließlich gegen Lackmoid als Indikator mittels 0,1 n-Salzsäure titriert.

Mit der Untersuchung invertzuckerhaltiger Marzipan- und Persipanproben hat sich J. Großfeld²⁾ befaßt. Der Verfasser beobachtete beim Lagern von Marzipanwaren ein allmähliches Zerfließen, was er auf eine sich steigernde Wirkung von zugesetztem Invertin zurückführt. Er konnte zeigen, daß eine Nichtberücksichtigung der Saccharoseinversion zu niedrige Zucker- und Stärkesirupwerte liefert. Zur Erkennung der Saccharoseinversion wird das Reagens von St. R. Benedict³⁾ empfohlen (17,3 g Kupfersulfat, 115 g Citronensäure, 500 g krystallisiertes Natriumcarbonat, gelöst zum Liter). Werden 75–100 mg eines Zucker gemisches in 5 ccm des Reagenses gelöst und 30 Minuten auf 37–40° erwärmt, so erkennt man noch 1% Fructose an der entstehenden Kupferoxydulabscheidung. Bei Marzipan mischt man 2 ccm der mit Ferrocyan kalium und Zinkacetat geklärten Lösung 1:10 mit 5 ccm des Reagenses. Es wird ferner ein Verfahren beschrieben zur Ermittlung des Gesamtzuckers (Saccharose invertiert und nicht invertiert). Die Methode beruht darauf, daß aus der Dichte der geklärten Marzipanlösung der Gesamtextraktgehalt ermittelt wird. Vermindert man den Gesamtextraktgehalt um die Nichtsaccharose, berechnet aus der Abweichung der Drehung von der des invertierten Rohrzuckers, ausgedrückt als Stärkesirup-Trockenmasse nach Juckenack, so erhält man den Gesamtsaccharosegehalt der geklärten Lösung. Durch Addition der diesem Betrag entsprechenden Drehungsverminderung zur Polarisierung nach Inversion erhält man die Anfangspolarisation vor Inversion und aus dieser und der Polarisierung nach Inversion den Zucker- und Stärkesirupgehalt. Bei 21 Marzipan- und 25 Persipanproben wurden Inversionsgrade bis 49,0, bzw. 17,9% festgestellt.

R. Strohecker.

Untersuchung von Fischkonserven und Frischhaltungsmitteln. H. E. Cox⁴⁾ gibt die Zusammensetzung von einigen Fischpasten an. In der Tabelle S. 145 sind die erhaltenen Durchschnittswerte zusammengestellt:

¹⁾ Praktika 8, 173 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1171 (1934). — ²⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 68, 511 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrift. 49, 54 (1910). — ⁴⁾ Analyst 60, 71 (1935).

	Wasser	Fett	Protein	Asche	Kochsalz	Stärke
	%	%	%	%	%	%
Lachs- und Garnelenpaste .	63,8	9,3	18,2	4,0	2,0	4,2
Heringspaste	55,6	12,0	20,1	6,7	4,8	4,0
Anchovispaste	55,7	12,1	20,6	7,1	5,9	2,5
Sardinen- und Tomatenpaste	60,39	9,60	18,95	3,35	7,73	0
					(Zucker)	
Lachs- und Anchovispaste .	63,02	9,12	14,04	5,32	—	8,50
Hummerpaste	68,77	9,83	15,53	3,10	1,02	3,05
Krebspaste	66,70	5,19	18,79	2,56	0,60	6,76
Prawnpaste ¹⁾	66,20	8,56	21,60	3,98	1,70	0
Garnelenpaste	64,72	11,50	18,37	2,99	1,82	2,50

Aus den obigen Werten für Lachs- und Garnelenpaste berechnet der Verfasser folgende Zusammensetzung: 85% Fisch, 7% Brot, 5% zugesetztes Wasser, 1% zugesetztes Salz.

B. Roßmann²⁾ weist darauf hin, daß Hexamethylentetramin in Fischkonserven nach der amtlichen, für Fleischwaren vorgeschriebenen Untersuchungsmethode für den Nachweis von Formaldehyd erkannt werden kann. Die Aufgüßmittel stören nicht. Eine quantitative Bestimmung ist nicht möglich, da nur bei sehr geringen Konzentrationen Formaldehyd vollkommen übergeht. Auch eine bei der Lagerung auftretende Bindung des Formaldehyds an das Fischfleisch verhindert eine quantitative Erfassung.

Zur Bestimmung des Nitrits in Konservensalzen empfiehlt K. Rein³⁾ folgendes Verfahren: 1—15 g Substanz, bei Nitritpökelsalz genügen 10 g, werden in einem 100 ccm-Rundkolben mit 10—15 ausgekochten Siedesteinchen und 50 ccm Wasser versetzt. Der Kolben wird mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen sich 1. ein oben winkelförmig gebogenes, bis zum Boden reichendes Glasrohr, 2. ein kleiner Tropftrichter (30 ccm), 3. ein gerades Glasrohr mit Hahn und schließlich 4. ein gebogenes Rohr zur Gasableitung befindet. Der Tropftrichter wird mit einer Mischung aus gleichen Teilen 30%iger Harnstofflösung und 30%iger Schwefelsäure bis zum untersten Ende gefüllt. Hierauf wird $\frac{1}{4}$ Stunde luftfreie Kohlensäure durchgeleitet, bis der Apparat luftfrei ist. Durch kurzes Öffnen des Hahnes stellt man Druckgleichheit her. Nunmehr läßt man aus dem Tropftrichter so viel Flüssigkeit wie möglich zufließen und verbindet mit dem Azotometer. Von Zeit zu Zeit wird das Reaktionsgefäß leicht umgeschüttelt. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Stickstoffentwicklung beendet. Die Stickstoffmenge wird abgelesen und mit Hilfe der logarithmischen Rechentafeln von Küster unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand auf mg Stickstoff umgerechnet. Der Nitritgehalt ist dann gleich gefundene Milligramm Stickstoff mal 4,928. R. Strohecker.

¹⁾ Prawn = Steingarnele. — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 50 (1935). — ³⁾ Angew. Chem. 48, 139 (1935).

Nachweis und Bestimmung der Gelatine. Zum raschen Nachweis von Gelatine in Bouillonwürfeln empfiehlt E. Herzfeld¹⁾ einen tyndallometrischen Nachweis. Man stellt sich zunächst eine 10%ige Lösung her, die vor dem Auffüllen filtriert wird. Aus dieser Lösung stellt man sich Verdünnungsreihen her. In zwei Röhrchen gibt man je 1 *ccm* Lösung, zu Röhrchen 2 und in die Röhrchen 3—20 gibt man je 1 *ccm* Wasser. Nachdem man den Inhalt von Röhrchen 2 gemischt hat, pipettiert man daraus 1 *ccm* in Röhrchen 3 und daraus nach dem Mischen wieder 1 *ccm* in 4 usw. In einer zweiten Reihe stellt man eine Mischung aus 1 *ccm* Lösung + 2 *ccm* Wasser her, davon gibt man in das erste und zweite Röhrchen je 1 *ccm* außerdem von 2 ab bis 16 je 1 *ccm* Wasser. Wie oben gibt man dann 1 *ccm* aus 2 in 3 und nach dem Vermischen 1 *ccm* von 3 in 4 usw. Jedes Röhrchen wird nun mit 0,5 *ccm* Pikrinsäure-Lösung und 1 Tropfen verdünnter Essigsäure versetzt. Nach 5 Minuten bestimmt man, anfangend beim Leerversuch, die Tyndallwerte der Reihen im Tyndallometer²⁾.

Zur Bestimmung der Gelatine in Rahmeis empfiehlt Th. v. Fellenberg³⁾ folgendes Verfahren: Man erwärmt 5,00 *g* Rahmeis in einem 50 *ccm*-Becherglas mit 25 *ccm* Wasser auf 50°, versetzt mit 2,5 *ccm* Kupferlösung (5 *g* krystallisiertes Kupfersulfat in 100 *ccm*) und filtriert von den ausfallenden Verbindungen ab. 25 *ccm* des Filtrats werden in einem großen Reagensglas mit 2,5 *ccm* Phosphormolybdänsäurelösung (20 *g* Phosphormolybdänsäure in 60 *ccm* Wasser + 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, die Lösung aufgefüllt auf 100 und filtriert) versetzt und nach einigen Minuten zentrifugiert. Nach dem Dekantieren schüttelt man den Rückstand mit 20 *ccm* Wasser, das 1 *ccm* Phosphormolybdänsäure enthält, zentrifugiert wieder und schließt den Rückstand nach Kjeldahl auf und bestimmt den Stickstoff in der üblichen Weise, indem man alkalisch macht, das gebildete Ammoniak abdestilliert und in 0,1 *n*-Schwefelsäure auffängt. 1 *ccm* 0,1 *n*-Schwefelsäure = 0,009 trockener, bzw. 0,012 lufttrockener Gelatine. Für Milcheiweiß ist eine Korrektur von 0,1% abzuziehen. Bei obigem Wert ist ferner berücksichtigt, daß die Gelatine nur zu 95% gefällt wird.

H. Mohler und E. Helberg⁴⁾ haben die Jaffé-Folinsche⁵⁾ Kreatininreaktion—Rotfärbung mit Pikrinsäure und Natronlauge—bei hydrolysierte Gelatine sorgfältig durchgearbeitet. Sie fanden, daß diese Reaktion auf Glykokoll, bzw. Diketopiperazin sowie auf Arginin und Histidin zurückzuführen ist. Daher ist ein Zusatz von Gelatine zu Fleischextrakt und Fleischextrakt enthaltenden Produkten geeignet, erhöhten Kreatinin-, bzw. Fleischextraktgehalt vorzutäuschen. Weitere spektrophotometrische Untersuchungen scheinen der Konstitutionsforschung der Gelatine und vielleicht auch anderer Gerüstproteine neue Wege zu weisen.

R. Strohecker.

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 244 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **79**, 53 (1930); diese Ztschrft. **80**, 122 (1930). — ³⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 246 (1934). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 254 (1934). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **26**, 121 (1887), **44**, 459 (1905).

Untersuchung von Fetten und Ölen. Eine neue Schmelzpunktsbestimmungsmethode für Fette und Öle empfiehlt H. Mieller¹⁾. Verfasser verwendet eine U-förmige Glascapillare von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ mm Weite. Schenkel a (Abb. 12) ist 5 cm lang. Schenkel b ist gleichfalls 5 cm lang, allerdings schräg um c (— 3 cm) verlängert. c steht senkrecht zur Zeichenebene und bildet in seiner Ebene mit der Zeichenebene einen Winkel von 45° . Das zu untersuchende Fett oder Öl wird flüssig in den Schenkel a gesaugt, derart, daß in a 2 cm in b 0,5 cm Fettsäule stehen. Man stellt dann die Capillare 2 Stunden in Eis. Hiernach wird das Röhrchen mit einem verkürzten Thermometer an einem hölzernen Millimeterstab befestigt. Man bringt das Ganze unter 45° Neigung in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, das seinerseits in einem Wasser enthaltenden Behälter steht. Schenkel a soll etwa 2 cm unter der Wasseroberfläche stehen. Man erwärmt so langsam, daß das Thermometer in der Minute höchstens $1,5^\circ$ steigt. Der Beobachter hat das Thermometer abzulesen, wenn das Fett in b anfängt zu steigen, und weiterhin ist die Temperatur zu vermerken, bei der das Fett in Schenkel b um 5 mm gestiegen ist. Das Intervall ist der Schmelzpunkt. Butterfett wies einen Schmelzpunkt von 34 — 38° auf, Schweineschmalz einen solchen von 33 — 40° . Der Verfasser teilt weiterhin noch eine Reihe von Schmelzpunkten der Fette und Öle von niederen Tieren mit.

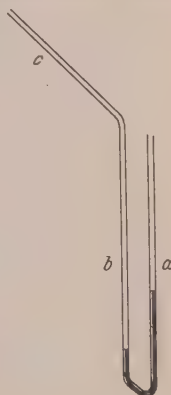


Abb. 12.

Vereinfachungen bei der Prüfung von Speisefettmischungen auf Butterfett und Margarine schlägt J. Großfeld²⁾ vor. Nachstehend die vereinfachte Vorschrift: Aus einer Stabpipette gibt man 0,6 ccm des geschmolzenen Fettes in ein 50 ccm-Kölbchen, setzt 5 ccm alkoholische Kalilauge (40 ccm wäßrige Kalilauge (D 1,5) + 40 ccm Wasser mit 95%igem Alkohol auf 1 l aufgefüllt) zu und erhitzt bis zur Lösung des Fettes. Zu jeder Probe gibt man dann 1 ccm Glycerin und kocht bis zum eintretenden Schäumen. Den Alkohol vertreibt man durch Trocknen (10 Minuten) des liegenden Kölbchens bei 100° . Der noch heiße Seifenrückstand wird in 15 ccm gesättigter Kaliumsulfatlösung gelöst. Unter Umschütteln setzt man nacheinander 0,5 ccm Schwefelsäure (1 + 3), 1 ccm Cocosseifenlösung und eine Messerspitze reiner Kieselgur zu. Man filtriert dann durch ein Faltenfilter (10 cm Durchmesser) in ein Beckelröhrchen bis zur Marke 12,5. Diese Menge bringt man unter Nachspülen mit 5 ccm Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen und destilliert nunmehr 11 ccm über. Das Destillat wird mit 0,01 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Liegt nach Abzug des Blindversuches der Wert über 11 (entsprechend Buttersäurezahl 17), so handelt es sich um Butterfett. Liegt der Wert unter 11, so erhält man den annähernden Butterfettgehalt durch Multiplikation des Titrationswertes mit der Zahl 7. In

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 73 (1935). — ²⁾ Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1935, S. 39.

Beanstandungsfällen empfiehlt es sich nach der früheren Vorschrift, die genaue Buttersäurezahl zu bestimmen. Zum Nachweis von Margarine- oder Cocosfett schlägt der Verfasser vor, zunächst die Gesamtzahl der niederen Fettsäuren zu ermitteln, und von dem erhaltenen Wert die Buttersäurezahl (B) abziehen, wodurch man die Restzahl (R) erhält. Aus beiden Werten ergibt sich der Butterfett- und Cocosfettgehalt nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Butterfett} = 5,12 B - 0,12 R$$

$$\text{Cocosfett} = 2,77 R - 2,63 B.$$

Zum Nachweis von Margarinefett, bezw. gehärteten Ölen wird die Prüfung auf Isoölsäure herangezogen, bei der das Fett nicht abgewogen, sondern einpipettiert wird. Gehärtete Öle sind nicht vorhanden, wenn ein Isoölsäurewert unter 3% vorliegt.

Über die Reaktionen, die den Nachweis von Sesamöl in Olivenöl gestatten, berichtet P. Deltour¹⁾. Ein reines Olivenöl täuschte bei der Furfurolreaktion Sesamöl vor. Der Verfasser empfiehlt deshalb, die Sesamölreaktion in der Weise auszuführen, daß man die erhaltene Färbung entweder mit derjenigen eines 5% Sesamöl enthaltenden Olivenöles vergleicht oder daß man als Vergleichslösung eine Mischung von 40 ccm Wasser, 1 ccm 0,1 n-Salzsäure und 2 Tropfen 1%iger Methylorangelösung heranzieht. Im letzteren Falle soll die Färbung der Ölmischung nach 15 Minuten Reaktionsdauer nicht stärker sein, als die der Vergleichslösung. Als einfachste und sicherste Prüfung sieht der Verfasser die Reaktion nach P. Soltsien²⁾ an (1 Teil Öl + 1 Teil 10%ige Lösung von SnCl_2 in 38%iger Salzsäure). R. Strohecker.

Untersuchung von Honig und Kunsthonig. Mit der Unterscheidung von Honig und Kunsthonig haben sich S. A. Schou und J. Abildgaard³⁾ befaßt. Die Verfasser fanden, daß Honig wie auch Kunsthonig spektrophotometrisch charakteristische Absorptionskurven im Ultraviolett liefern. Echter Honig gibt ansteigende Kurven mit einer Neigung von 45° zur Abszisse. Kunsthonig zeigt ein ausgeprägtes Absorptionsband mit einem Maximum bei 2825 Å. Dieses Band rührt von Oxymethylfurfurol her, dessen Menge sich auf der Grundlage des Absorptionsspektrum erfassen läßt. Kunsthonig enthält etwa 1% Oxymethylfurfurol, selbst hergestellter Invertzucker enthielt sogar beinahe 5%. Das Absorptionsspektrum ermöglicht nicht nur den Nachweis von Kunsthonig in Honig, sondern auch von Honig in Kunsthonig.

Zur Herkunftsbestimmung von Honig zieht E. Zander⁴⁾ die mikroskopische Prüfung in ausgedehntem Maße heran. Es wird empfohlen, den Bodensatz von 10 g Honig, der in der doppelten Menge Wasser aufgelöst wird, in Trommsdorffs Leukocytenröhrchen auszuschleudern und mikroskopisch zu prüfen. Hierzu verteilt man die Honiglösung auf 4 Röhrchen und schleudert diese 3 Minuten bei 3500 Umdrehungen in der

¹⁾ Journ. Pharm. Belg. 16, 893 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1144 (1935). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 44, 797 (1905). — ³⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 68, 502 (1934). — ⁴⁾ Angew. Chem. 48, 147 (1935).

Minute. Der Bodensatz der vier Röhrchen wird nach dem Abgießen der Honiglösung mit einer ausgeglühten Platinöse aufgerührt und in einem Röhrchen vereinigt. Nach Zusatz von Wasser wird nochmals ausgeschleudert. Man mikroskopiert dann, bezw. stellt sich mittels Glycerin-gelatine Dauerpräparate her. An 24 guten Mikrophotographien werden die bei den verschiedenen Honigen beobachteten Formen der Pollen usw. gezeigt. Nach Ansicht des Verfassers hat zum mindesten in allen Straffällen, in denen die Herkunft des Honigs zur Entscheidung steht, der Mikroskopiker das erste Wort.

H. Jesser¹⁾ hat sich mit der Honigdiastase befaßt. Der Verfasser empfiehlt, nur solche Honige wegen zu geringen Diastasegehaltes als verdorben anzusprechen, die eine Abbauzeit über 60 Minuten aufweisen. Als Methode wurde das Verfahren von H. Weishaar²⁾ zugrunde gelegt.

R. Strohecker.

Untersuchung über Vitamin A. Eine Bestimmung des Carotins als ein Mittel zur Erfassung des Gehaltes von Lebensmitteln an Vitamin A beschreibt H. R. Guilbert³⁾. 1—5 g Substanz werden für je 1 g Substanz mit 20 ccm frisch bereiteter, gesättigter alkoholischer Kalilauge 30 Minuten am Rückflußkühler auf dem Dampfbad erhitzt; hierbei werden Fette und Chlorophyll verseift, das Zellgewebe wird zerstört. Nach dem Abkühlen wird mit 50—100 ccm Äther 1 Minute geschüttelt. Die ätherisch-alkoholische Mischung dekantiert man in einen Scheidetrichter ab. Das Ausziehen mit Äther wird zweimal wiederholt. Der Rückstand im Kolben wird nochmals mit Alkohol-Äther behandelt. Die Ätherauszüge ergaben etwa 200—250 ccm. Zu der im Scheidetrichter befindlichen Ätherlösung gibt man 100 ccm destilliertes Wasser. Die sich abscheidende alkalische Alkohol-Wasserschicht enthält Chlorophyll und die Flavone; sie wird abgelassen und nochmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit destilliertem Wasser gewaschen, bis sie frei von Chlorophyll und Alkali sind. Aus der Ätherlösung, die Carotin und Xanthophyll enthält, wird der Äther im Dampfbad abdestilliert. Bevor der Rückstand trocken ist, wird das Abdestillieren unterbrochen. Die letzten Reste Äther werden im Vakuumexsiccator entfernt. Der Rückstand wird mit 30—40 ccm Petroläther in einen Scheidetrichter gebracht, wo das Xanthophyll zuerst mit 85%igem und dann mit 90%igem Methylalkohol ausgezogen wird. Nachdem man die Petrolätherschicht mit dem gleichen Volumen Alkohol geschüttelt hat, läßt man zur Trennung stehen. Fünf- bis sechsmal extrahiert man mit 85%igem Methylalkohol und behandelt dann mit 90%igem Methylalkohol, bis dieser farblos ist. Die das Carotin enthaltende Petrolätherschicht wird zweimal mit Wasser gewaschen, dann über ein Filter filtriert, in das etwas Natriumsulfat gebracht worden ist, und hierauf auf 50 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wird gegen eine Farbstandardlösung

1) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1935, S. 34. — 2) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 65, 369 (1933); vergl. diese Ztschrft. 100, 230 (1935). — 3) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 452 (1934).

(3,06 g Naphthol-Gelb + 0,45 g Orange G, aufgefüllt zum Liter) verglichen. Die Standardlösung entspricht 2,63 mg Carotin im Liter.

R. Strohecker.

Untersuchung von Obsterzeugnissen und Konservenhilfsstoffen. Mit den Grenzen analytischer Tätigkeit bei der Prüfung von Obsterzeugnissen haben sich H. Serger und G. Lüchow¹⁾ befaßt. Sie weisen auf einige Punkte der Verordnung über Obstprodukte hin, in denen Vorschriften gegeben werden, die nicht analytisch nachprüfbar sind. So ist es nach § 7 verboten. Obstkonfitüren und Marmeladen andere Aromastoffe zuzusetzen als diejenigen, die beim Einkochen entweichen sind, ohne daß Methoden zur Nachprüfung der Bestimmung vorliegen. Im gleichen Paragraphen ist ein Verbot für Pektinzufuhr, die 0,3% Pektinstoffe, berechnet als Calciumpektat übersteigen, enthalten. Da Pektin als natürlicher Bestandteil in Obst vorkommt und außerdem großen Schwankungen unterliegt, ist auch eine Nachprüfung dieser Bestimmung nicht möglich. An verschiedenen Stellen der Verordnung (§ 13, 7; § 21, 9) wird die Mitverarbeitung von Obstrückständen, bezw. Nachpresse verboten. Auch hier ist die Nachprüfung nicht möglich. Hinsichtlich des Pektins empfehlen die Verfasser, entweder eine Höchstgrenze für den Gesamtpektingehalt festzulegen oder aber den Pektinextrakten und Trockenpektinen einen harmlosen Teststoff, der quantitativ leicht zu erfassen ist, zuzusetzen.

H. Serger und G. Lüchow²⁾ haben sich auch mit der Untersuchung von Gummiringen für Konservendosen befaßt. Unter der Quarzlampe deutete bei roten und grauen Ringen ein dunkelrot-violetter oder ein graubläulichvioletter Schimmer auf Brauchbarkeit der Ringe hin, während weiße Ringe, die hellroten Schein zeigen, zinkhaltige Produkte erkennen lassen. Güteabnahme wird durch Abnahme des violetten Schimmers angezeigt.

G. L. Baker³⁾ empfiehlt eine neue Methode zur Bestimmung der Gelierkraft von Fruchtsaftauszügen. Mit einem besonderen Ausflußviscosimeter wird die relative Viscosität ermittelt; daraus werden Zuckerzusatz und Eindickungsgrad abgeleitet. Pektinzusatz ist nötig bei einer relativen Viscosität unter 4.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Lösungsmittel. Bei der Analyse technischer Lösungsmittel hat H. H. Weber⁴⁾ für den Nachweis von Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff und anderer aliphatischer Kohlenwasserstoffe folgende Farbreaktionen ausgearbeitet.

¹⁾ Chem. Ztg. 58, 892 (1934). — ²⁾ Obst- u. Gemüse-Verwertung-Ind. 21, 458 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 167 (1935). — ³⁾ Food Ind. 6, 305 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1862 (1934). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 57, 836 (1933).!

Als Reagenzien sind dafür erforderlich: Lösung A = 2%ige Lösung von α -Naphthol in Cyclohexanol, Lösung B = Cyclopentanol, Lösung C = 2%ige Lösung von Phenolphthalein in Cyclohexanol.

Bei Anwendung der Reagenzien A und B gibt man 1 Tropfen des chlorierten Kohlenwasserstoffs zu 2 *ccm* des Reagenses zu und fügt fernerhin noch ein linsengroßes Stück Ätznatron hinzu. Man erhitzt das Ganze etwa 25 Sekunden lang zum Sieden, gießt die Lösung in ein anderes Reagensglas, kühlt ab, beobachtet die Farbe und unterschichtet daraufhin entweder mit 85%iger Schwefelsäure (S) oder mit Eisessig (E) im gleichen Volumenverhältnis. Man läßt wiederum 1 Minute lang stehen und beobachtet die Farbtonung.

Die bei dieser Arbeitsweise erhaltenen Farbreaktionen der einzelnen Chlorkohlenwasserstoffe sind in der Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

Siedegrenzen °	Chlorkohlenwasserstoff	A nach dem Kochen	A nach Zugabe von S	A nach Zugabe von E	B nach Zugabe von E	C nach Zugabe von E
40—60	Methylenchlorid	Blau	Grünblau	Gelb*)	Gelblich	Farblos
48,5	Acetylen-dichlorid techn.	Gelbbraun	Rötlichviolett*)	Gelb	Gelblich	Fast farblos
60	Acetylen-dichlorid techn.	Gelbbraun	Violett*)	Farblos	Gelblich	Fast farblos
61	Chloroform	Blau	Intensiv Blau	Orange-gelb*)	Gelblich	Rötlich-Gelb
77	Tetrachlorkohlenstoff	Blau	Intensiv Blau	Rot*)	Hellbraun	Rötlich-Gelb
81—87	Äthylen-dichlorid	Gelbbraun	Farblos bis sehrschwach Grünlich	Farblos	Gelblich	Lila*)
85—87	Trichloräthylen	Gelbbraun	Intensiv Grünblau	Gelblich	Grün*)	Fast farblos
119—120	Tetrachloräthylen	Gelbbraun	Grün	Farblos	Gelblich	Fast farblos
144	Tetrachloräthan	Grau	Intensiv Grünblau	Gelblich	Grün*)	Lilarötlich
159	Pentachloräthan	Braun	Graugrün	Gelb	Gelblich	Farblos

*) Zur Unterscheidung der einzelnen chlorierten Kohlenwasserstoffe besonders geeignete Reaktionen.

Für die Untersuchung mit dem Reagens C stellt man sich zunächst ein Glykolbad her. Dieses besteht aus einem 200 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, in den man etwa 30 *ccm* Glykol und einige Siedesteinchen einfüllt. In diesen Erlenmeyerkolben stellt man ein Reagensglas von 180 *mm* Länge und 20 *mm* Durchmesser hinein. In dieses Glas wiederum hängt man als Rückflußkühler ein gewöhnliches Reagensglas mit Kühlwasserzu- und -ableitung ein. In das Reagensglas gibt man für die Prüfung 2 Tropfen des zu untersuchenden chlorierten Kohlenwasserstoffes, 2 *ccm* der Lösung C und ein linsengroßes Stück Ätznatron. Daraufhin stellt man das Glas mit dem eingehängten Kühler in das siedende Glykolbad und erhitzt vom Eintritt des Siedens ab, das durch die plötzliche Violettfärbung erkannt wird, 5 Minuten lang zum Sieden. Daraufhin gießt man die Lösung in ein zweites Reagensglas, in das man ferner 1 *ccm* Eisessig und einige Glasperlen gibt, und schüttelt kräftig, um die durch Abkühlung gebildete Kruste wieder in Lösung zu bringen.

Bemerkenswert ist bei dieser Methode jedoch, daß mehrere chlorierte Kohlenwasserstoffe nebeneinander nicht nachgewiesen werden können, da die bei der Entchlorierung eintretenden Reaktionen sich gegenseitig stören. Die Nachweisgrenzen der einzelnen chlorierten Kohlenwasserstoffe in Benzin und in Benzol sind in Tab. II wiedergegeben.

Tabelle II.

Mit Reagens A nach Zugabe von Schwefelsäure können noch deutlich nachgewiesen werden:			Mit Reagens A nach Zugabe von Eisessig können noch deutlich nachgewiesen werden:		
	% in Benzin	% in Benzol		% in Benzin	% in Benzol
Methylenchlorid . . .	0,1	0,5	Chloroform	0,5	0,5
Acetylendichlorid . . (techn. hochsiedend)	10,0	10,0	Tetrachlorkohlenstoff	0,1*	0,5*
Chloroform	0,1	0,1	desgl. mit Reagens B und Zugabe von Eisessig		
Trichloräthylen . . .	1,0	2,5	Trichloräthylen . . .	15	15
Tetrachloräthan . . .	0,1	5,0	Tetrachloräthan . . .	20	15
Tetrachlorkohlenstoff	0,05	0,1	desgl. mit Reagens C		
			Äthylendichlorid . .	75	75
			Tetrachloräthan . .	75	75
			* Bei sehr geringen Konzentrationen erscheint die Färbung rotgelb		

Aus Untersuchungen des Verteilungsgleichgewichtes zwischen den Komponenten Alkohol-Benzin-Wasser durch F. Spausta¹⁾ hat sich folgendes ergeben: Mischungs- und Entmischungs-

¹⁾ Mitt. techn. Versuchsamtes 22, 9 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1559 (1934).

versuche zeigten, daß eine quantitative Bestimmung des Alkohols in Alkohol-Benzin-Gemischen durch Zufügen von überschüssigem Wasser nicht zweckmäßig ist, da das Benzin Alkohol und die wäßrige Alkohollösung Benzin zurückhält. Für Dreiergemische aus Benzin, Benzol, Alkohol gilt diese Fehlermöglichkeit in erhöhtem Maße, da die Löslichkeit des Alkohols in Benzol noch größer ist als in Benzin. Die Alkoholbestimmung in Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemischen wird am besten derart durchgeführt, daß man zu diesem Gemisch die wäßrige Lösung einer Substanz zufügt, die den Alkohol chemisch zu binden vermag, die Kohlenwasserstoffe dagegen nicht angreift. Ein geeignetes Mittel ist beispielsweise verdünnte Schwefelsäure, die gleichzeitig eine reinliche Trennung ermöglicht. Da die Löslichkeit der einzelnen Kohlenwasserstoffe in wasserhaltigem Alkohol verschieden groß ist, kann man nach Ansicht des Verfassers aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Alkohol durch Zusatz von Wasser bestimmte Kohlenwasserstoffe in der wasserhaltigen Alkoholschicht anreichern.

Toxikologische und analytische Untersuchungen über Tetrachlorkohlenstoff hat Kohn-Abrest¹⁾ veröffentlicht. Für die Bestimmung des Gehaltes von Luft an Tetrachlorkohlenstoffdampf leitet man ein abgemessenes Volumen der Luft durch ein auf 1000–1100° erhitztes Quarzrohr, wobei eine vollständige Oxydation zu Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft eintritt, während sich Kohlenoxychlorid hierbei nur in zu vernachlässigenden Spuren bildet. Die gebildete Salzsäure wird daraufhin durch Silbernitratlösung absorbiert.

Tetrachlorkohlenstoffdampf ist bereits bei geringen Konzentrationen gesundheitsschädigend, 10 mg/l bewirken Nephritis, Pneumonie und Ikterus, 100 mg/l sind bei längerem Aufenthalt lebensgefährlich.

H. Brückner.

Harze. Die wichtigsten Prüfmethoden natürlicher Harze, wie Feststellung der Färbung, des spezifischen Gewichts, Verhalten beim Schmelzen, Härte, Aschegehalt, Gehalt an flüchtigen Verbindungen, Säure- und Verseifungszahl, hat A. W. C. Harrison²⁾ zusammengestellt.

Für die Durchführung der Storch-Morawskischen Harzreaktion³⁾ haben Z. Leppert und Z. Majewska⁴⁾ folgende etwas abgeänderte Ausführungsvorschrift angegeben. Man führt die Reaktion auf einer mit einem Stück weißem Papier unterlegten Glasplatte aus. Auf diese wird 1 Tropfen des Lacks oder etwas feste, fein gepulverte Substanz aufgebracht und dazu werden einige Tropfen des Reagenses (frisch bereitetes Gemisch von 15–20 Vol. Essigsäureanhydrid + 1 Vol. konz. Schwefelsäure) zugegeben. Dabei werden folgende Farbveränderungen erhalten: Kolophonium: Violett → Blau → Grünbraun; mit Ätzkalk gehärtetes Kolophonium: gleiche Farbänderungen, jedoch schnellerer

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 15, 199 (1933). — ²⁾ Farben-Chemiker 3, 255 (1932). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 28, 123 (1889). — ⁴⁾ Przemysł Chemiczny 16, 130 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 2881 (1932).

Farbübergang von Blau in Grünbraun; Albertol 111 L: Amaranthrot $\rightarrow$ Hellviolett $\rightarrow$ Braunrot $\rightarrow$ Braun; Albertol 209 L: Hellrot $\rightarrow$ Hellviolett $\rightarrow$ Braunrot $\rightarrow$ Braun; Kopal: Rotgelb $\rightarrow$ Rotbraun.

Betreffend den Nachweis und die Bestimmung des Fichtenharzes in verschiedenen Gemischen hat E. Donath¹⁾ auf seine vor mehr als 60 Jahren bekanntgegebene Reaktion²⁾ mit Salpetersäure erneut hingewiesen und hervorgehoben, daß sie sich in vielen Fällen anwenden läßt, in denen die Storch-Morawskische Reaktion versagt.

Methoden zur Bestimmung und Identifizierung synthetischer Harze, insbesondere in Lacken, hat Th. F. Bradley³⁾ mitgeteilt. Die Anwendung von Gemischen derartiger synthetischer Harze mit Celluloseestern, natürlichen Harzen und Firnissen erschwert zwar den Untersuchungsgang, die hauptsächlich gebräuchlichen synthetischen Harze können aber trotzdem bei Anwendung geeigneter Methoden erkannt werden. Zunächst ist es erforderlich, aus der Lösung etwa beigegebene Pigmente durch Zentrifugieren abzutrennen. Zuweilen genügt es auch, die Lösung mit Aceton zu verdünnen, Kieselgur zuzugeben und das Ganze zu filtrieren, worauf der Rückstand nochmals mit Aceton aufgeschlämmt, die Lösung filtriert wird und die Filtrate vereinigt werden. Aus der klaren Lösung wird auf dem Wasserbad das Lösungsmittel abgedampft.

Wenn der zu untersuchende Rückstand Celluloseester enthält, wird dieser mit Aceton aufgenommen und die Lösung so lange mit Benzol oder Toluol versetzt, bis keine weitere Ausfällung von Celluloseester mehr eintritt. Die überstehende klare Lösung wird dekantiert, der Celluloseester nochmals in Aceton gelöst und die Ausfällung wiederholt. Nachdem dieses Reinigungsverfahren mehrmals durchgeführt worden ist, wird der Rückstand bei 100–110° getrocknet, mit Petroläther extrahiert, um Alkylphthalate, Trikresylphosphat usw. zu entfernen. Wenn das zu untersuchende Material als Lack vorliegt, entfernt man zunächst mittels einer Wasserdampfdestillation bei 110–120° die flüchtigen Lösungsmittel; der Rückstand wird in einem Strom von inertem Gas bei 100–110° getrocknet und daraufhin ebenfalls mit Petroläther extrahiert. Bei stark polymerisierenden Lackinhaltsstoffen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dem Ausgangsmaterial 0,5% α -Naphthol oder Hydrochinon als Oxydationsverzögerer zuzusetzen.

Der bei der erschöpfenden Petrolätherextraktion verbleibende Rückstand wird auf Schmelzpunkt, Farbe und Löslichkeit in Alkohol, Benzol, Äthylacetat, Butylacetat, Terpentin und Benzin geprüft, ferner bestimmt man seine Dichte, seinen Refraktionsindex und die Viscosität der erhaltenen Lösung. Aus den erhaltenen Werten lassen sich sodann durch Vergleich mit reinen Substanzen Schlüsse auf die Art der Inhaltsstoffe ziehen. Gegebenenfalls können diese Untersuchungen noch durch

¹⁾ Chem. Ztg. 54, 667 (1930). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 12, 326 (1873). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 304 (1931).

qualitative Prüfungen auf Halogen-, Stickstoff- und Schwefelgehalt ergänzt werden. Ferner wird eine Teilprobe in einem Glühröhrchen über einer offenen Flamme erhitzt. Die Bildung eines weißen krystallinen Sublimats weist auf Phthalsäureanhydrid, ein Geruch nach Acrolein auf Glycerin oder Glyceride, ein solcher nach Acetaldehyd auf Glykol oder Vinylderivate oder auf Acetaldehydharze, ein Geruch nach Formaldehyd auf Formaldehydharze und ein solcher nach Phenol auf Phenolharze hin. Ebenso zeigen die meisten Harze beim Schmelzen mit Ätznatron charakteristischen Geruch und der Schmelzrückstand vermag Aufschlüsse über die Art der Harze zu geben. Im einzelnen wird folgendes Schema für das Vorkommen und die wichtigsten Reaktionen der einzelnen Lackinhaltsstoffe gegeben:

A. Polymerisierte Ester mehrbasischer Säuren.

Bestandteile	Allgemeine Reaktionen	Vorkommen
Phthalsäureanhydrid Glycerin Kolophonium Höhere Fettsäuren Äthylen- und Diäthylenglykol Pentaerythrit Alkohole und Ester Benzoesäure Bernsteinsäure Maleinsäure Äpfelsäure Citronensäure Weinsäure Natursäureharze Adipinsäure und Hom.	Leicht verseifbar unter Erhalt der Ausgangssäuren oder ihrer Salze. Verseifungszahl 200 bis 600. Beschaffenheit viscose Flüssigkeiten bis harte feste Körper. Verschiedenartige Löslichkeit je nach der Konstitution. Schwierig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Äthylalkohol. Dichte zwischen 1,10 bis 1,42, Refraktionsindex 1,54 bis 1,59. Beim Schmelzen oft Abspaltung und Sublimation von Phthalsäureanhydrid	Nitrocelluloselacke, Firnisse, Farben, Grundier- und Überzuglacke; oft in Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

B. Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte.

Phenol Kresole Xylenole Formaldehyd Kolophonium Glycerin Höhere Fettsäuren Natursäureharze Hochsiedende Teersäuren Polyhydrophenole Furfurol Acetaldehyd o- und p-Hydroxydiphenyl	Abgesehen von größeren Gehalten an Kolophonium oder Fettsäuren nur wenig verseifbare Anteile, viscose Flüssigkeiten bis spröde feste Körper, Löslichkeit verschieden je nach dem Kondensationsgrad, nur geringe Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, Ketonen und Estern, Dichte 1,20 bis 1,28, Refraktionsindex 1,62 bis 1,69, oft charakteristischer Geruch nach Phenolen oder Formaldehyd, vor allem nach Erhitzen einer Probe	Gelegentlich in Nitrocelluloselacken, Firnissen, Email, Grundier- und Überzuglacken, zumeist in chinesischem Holzöl gelöst oder als Spirituslack gelöst
---	---	---

C. Cumaron- und Indenpolymerisationsprodukte.

Bestandteile	Allgemeine Reaktionen	Vorkommen
Polymerisiertes Cumaron Polymerisiertes Inden Kolophonium Höhere Fettsäuren	Im allgemeinen nicht verseifbar, Trockenrückstand hart und spröde, unlöslich in Äthylalkohol, löslich in Aceton, Estern und Kohlenwasserstoffen, erheblich besser löslich als die unter A und B aufgeführten Harze in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Dichte 1,05 bis 1,15, Refraktionsindex 1,60 bis 1,66, durch Farbreaktionen allgemein leicht erkennbar, bei destruktiver Zersetzung bildet sich Cumaron und Inden	Spirituslacke, Firnisse, Farben und alkalibeständige Überzüge, oft in chinesischem Holzöl gelöst

D. Vinyl-Polymerisationsprodukte.

Vinylchlorid-polymere Vinylacetat-polymere Polystyrol Formaldehyd Cyclohexanon-aldehyd	In einzelnen Fällen teilweise verseifbar, allgemein durch wasserhelle oder schwach gelbliche Färbung gekennzeichnet, elastische bis harte Beschaffenheit, allgemein in Aceton, Äthylacetat, Benzol und Toluol löslich, unlöslich in Benzin und Isopropyläther, zum Teil löslich in Äthylalkohol, Dichte größer als 1,15, Refraktionsindex von Vinylacetat 1,47 bis 1,48, durch Farbreaktionen erkennbar	Lacke, zum Teil als Gemisch mit Nitrocellulose, selten in Verbindung mit Firnissen oder trocknenden Ölen
--	---	--

E. Chlordiphenylprodukte.

Chloriertes Diphenyl Kolophonium Höhere Fettsäuren	Schwierig verseifbar, aber teilweise zersetzlich beim Schmelzen mit Alkali, Beschaffenheit flüssig bis fest, schmelzen unter Bildung einer niedrig viscosen Flüssigkeit, löslich in den meisten Alkoholen, Ketonen, Estern und Kohlenwasserstoffen, Dichte 1,14 bis 1,80, Refraktionsindex 1,61 bis 1,71, im Vakuum destillierbar, Chlorreaktion nach Schmelzen mit Ätznatron positiv	Lacke und Firnisse
--	---	--------------------

Bei der Analyse von Glycerin-Phthalsäureharzen als neuen Lackprodukten können diese nach einer Mitteilung von J. Scheiber¹⁾ durch das Vorhandensein von Phthalsäure nachgewiesen werden. Man mischt vorsichtig 1 Tropfen des Lackes mit einem Körnchen Resorcin und 0,5—1 ccm konz. Schwefelsäure, erwärmt das Ganze zunächst auf dem Wasserbad und daraufhin über einer freien Flamme und gießt

¹⁾ Farbe u. Lack 1933, S. 592; durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1398 (1934).

das Reaktionsprodukt in verdünnte Natronlauge. Bei Anwesenheit von Phthalsäureharz zeigt die Lauge eine grüne Fluorescenz. Durch Verseifung des Lackproduktes kann der Phthalsäuregehalt fernerhin quantitativ bestimmt werden.

Für die quantitative Bestimmung des Gehaltes von Lacken an Chlorkautschuk trägt man eine zerschnittelte Probe in eine Schmelze von Ätznatron und Salpeter ein und fällt nach Oxydation der Probe und Aufnehmen der Schmelze in Wasser das Chlor als Silberchlorid aus. Für die Umrechnung auf Chlorkautschuk können 60 Teile Chlor = 100 Teilen Chlorkautschuk angenommen werden.

Nach Untersuchungen von H. C. Cohen¹⁾ stellt eine Lösung von 4 Vol. Chlorsulfonsäure und 20 Vol. Chloroform ein geeignetes Reagens für den Nachweis von Kolophonium dar. Bei Zugabe von 1 *ccm* dieses Reagenses zu einer 0,1%igen Kolophoniumlösung erhält man sofort eine violettrote Färbung, die stundenlang bestehen bleibt. Glycerin-Harzester und Albertole ergeben nur schwach rosarote Farbtöne, Kopale, Holzöl, Leinöl, Standöl und Ölsäure keine Reaktion. Es lassen sich somit selbst geringe Mengen Kolophonium in Ölen und Wachsen mittels dieser Farbreaktion gut nachweisen.

Ferner ist auf eine ältere Arbeit von E. Fonrobert²⁾ über vergleichende Untersuchungen von Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukten als Ersatz für Naturschellack bei Polituren und Politurlacken hinzuweisen. Die Prüfung von zehn verschiedenen Schellackersatzprodukten ergab hierbei, daß diese gegenüber dem Naturschellack nicht als vollkommen gleichwertig bezeichnet werden dürfen. Die Untersuchung erstreckte sich auf Schmelzpunkt, Farbenbestimmung, Geruch, Rückstand, Aschegehalt, Säurezahl und Verhalten beim Aufstrich.

Untersuchungen über die Abhängigkeit des Kaurikopal-Butanolwertes³⁾ für Farben- und Lacklösungsmittel von der Konzentration an Kaurikopal in der Lösung sowie von Verunreinigungen desselben haben L. C. Beard, V. L. Shipp und W. E. Spelshouse⁴⁾ durchgeführt. Die Herstellung der Kaurikopal-Butanollösung erfolgt hierbei nach der Methode des Paint and Varnish Superintendent's Club von Philadelphia auf folgendem Wege:

Man löst 100 g des feinstgepulverten Kaurikopals in 500 g reinem Butanol (Siedepunkt 114,4–116,6°) durch Erhitzen unter Rückflußkühlung auf, läßt die Lösung abkühlen und dekantiert nach 96stündigem Stehen in eine trockene Flasche, die gut verschlossen wird.

Die weiteren Untersuchungen betreffen den Einfluß der Herkunft des Kaurikopals, der Temperatur und des Wassergehaltes der Lösung auf

¹⁾ Farben-Ztg. **36**, 121 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3865 (1930). — ²⁾ Chem. Ztg. **46**, 513 (1922). — ³⁾ Die Prüfung der Lösungsmittel erfolgt in der Art, daß die Kaurikopal-Butanollösung mit dem Lösungsmittel bis zu einer solchen Trübung versetzt wird, daß man die Schrift nicht mehr durch die Lösung erkennen kann. — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 307 (1933).

den Butanolwert. Da die Art des Kaurikopals von wesentlichem Einfluß ist, so schlagen die Verfasser vor, die Kaurikopal-Butanollösung zunächst gegen Toluol und n-Heptan mit den Wertzahlen 102 und 26 einzustellen.

H. Brückner.

Lacke, Anstriche, Emailen. Die verschiedenen Methoden zur Untersuchung von Lacken und Farben haben L. Clément, C. Rivière und A. Honnelaitre¹⁾ kürzlich zusammengestellt. Die mit diesen Materialien hergestellten Anstriche sind vor allem auf Härte, Wasserundurchlässigkeit, Haftfestigkeit, Straffheit, Biegeelastizität, Brennbarkeit und Alterungsbeständigkeit, ferner entsprechende Filme auf Dehnungs- und Zerreißfestigkeit, elektrisches Isoliervermögen und Lichtbeständigkeit zu prüfen.

Für die Analyse von Öllackprodukten hat J. Scheiber²⁾ folgende prinzipielle Gesichtspunkte mitgeteilt. Wesentlich erschwert wird die analytische Untersuchung des filmbildenden Lackkörpers durch die während des Verkochens stattfindenden Umsetzungen zwischen dem fetten Öl und dem Harz. Eine einfache Auflösung im fetten Öl erfolgt nur bei Dammarharz, neutralisiertem (gehärtetem und verestertem) Kolophonium, verestertem Kongo- und Manilakopal, Asphalt, Pech, Cumaronharz und Albertol 111 L. Bei nicht neutralisiertem Kolophonium sowie bei unverestertem Kongo- und Manilakopal tritt eine Abspaltung freier Fettsäuren, bei Kauri, Bernstein, Sansibar- und Madagaskarharz eine Umesterung ein.

Der Lackkörper wird von seinem Gehalt an Lösungsmitteln zweckmäßig durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 150–180° befreit, mit 0,5 n-alkoholischer Kalilauge verseift; das Harz-Fettsäure-Gemisch wird nach Abtrennung des Unverseifbaren nach dem Verfahren von H. Wolff und E. Scholze³⁾ getrennt. Diese Bestimmung wird durch eine gravimetrische Methode ergänzt, wenn autoxydative Einflüsse vorliegen, da Oxyfettsäuren eine nur geringe Neigung zur Veresterung und umgekehrt Oxyharzsäuren leicht eine Veresterbarkeit aufweisen. Im letzteren Fall fügt man nach der Titration noch 1–2 ccm alkoholische Kalilauge zu, wäscht mehrere Male mit Wasser aus, engt die vereinigten Lösungen durch Eindampfen auf ein möglichst kleines Volumen ein, säuert dieses im Scheidetrichter mit Salzsäure an, salzt durch Zugabe von konz. Kochsalzlösung die Harzsäuren aus, nimmt diese mit Äther auf, dampft die ätherische Lösung zur Trockne ein und unterwirft den Rückstand einer zweiten Veresterung. Diese neue Methode hat sich bis auf Kopallacke als geeignet erwiesen, sie soll jedoch durch die Ermittlung der Jodzahl nach J. J. A. Wijs⁴⁾ in Abhängigkeit von der Versuchsdauer, durch Beobachtung der Trocknung und der Beschaffenheit der Filme ergänzt werden.

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 16, 289, 337, 433, 485 (1934). — ²⁾ Farbe u. Lack 1933, S. 353, 365; durch Chem. Zentrbl. 104, II, 1935 (1933). —

³⁾ Chem. Ztg. 38, 382 (1914); vergl. diese Ztschrft. 79, 225 (1930). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 37, 277 (1898).

Der Nachweis von Holzöl in Öllacken erfolgt, wenn auch nicht absolut zuverlässig, durch Koagulation mit Zinntetrachlorid. Für die Prüfung auf Glycerin-Phthalsäureharz erwärmt man 1 Tropfen des Lackes mit einem Körnchen Resorcin und 0,5 *ccm* Schwefelsäure, worauf Fluoresceinbildung eintritt, die nach Alkalisieren der Lösung durch die grüne Fluorescenz nachgewiesen wird. Wenn diese Probe positiv ausfällt, verseift man den isolierten Lackkörper und scheidet die anfallende Phthalsäure ab.

Die Anwendbarkeit der Pettenkoferschen Reaktion für den Nachweis von Kolophonium und von Abietinsäure hat H. Griffon¹⁾ festgestellt. Wenn man zu einer Lösung von Kolophonium in Alkohol, zu der man auf je 3–4 *ccm* 10 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Furfurolösung zugefügt hat, in einem Reagensglas an der Glaswandung 2 *ccm* konz. Schwefelsäure entlang laufen läßt, bildet sich sofort ein roter, in Blauviolett übergchender Ring, worauf bei vorsichtigem Schütteln das gesamte Reaktionsgemisch etwa 5–10 Minuten lang diese Färbung annimmt. Da der unverseifbare Anteil des Kolophoniums, allein angewendet, eine violettrote Farbe ergibt, stellt die blauviolette Reaktion eine Mischfärbung dar.

Reine Abietinsäure gibt unter gleichen Bedingungen eine reine blaue Färbung. Diese Methode ist ohne Abänderung auf alkoholische Seifenlösungen anwendbar.

Im Rahmen von Untersuchungen über Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke hat A. Kraus²⁾ über das Verhalten von 41 Weichmachern hinsichtlich Gelatiniervermögen, Einfluß auf die Viscosität, Filmfestigkeit und Beeinflussung durch ultraviolettes Licht berichtet. Als beste Gelatinierungsmittel erwiesen sich die aliphatischen und nachfolgend die aromatischen Phosphorsäureester. Weitere Einzelheiten über die Eignung der verschiedenen Weichmachungsmittel sind in der Originalarbeit einzusehen.

Beschleunigte Verwitterungsproben für verschiedene Hausfarben, Einbrennemailen, lufttrocknende Emailen, klare Öllacke und Nitrolacke hat der Cincinnati-Dayton-Indianapolis Production Club³⁾ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Lacke teils abwechselnd einem Kohleflambbogen ausgesetzt und nachfolgend mit kaltem Wasser bespritzt, in heißes Wasser oder auch in Eiswasser eingetaucht, z. T. mit einer Quecksilberlampe bestrahlt und im Anschluß daran in einen Raum von konstanter Temperatur und bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt gebracht. Weitere Untersuchungen wurden durch Bestrahlung der Lacke mit Infrarotstrahlen durchgeführt. Hierbei ergab sich folgendes: Der Quecksilberlichtbogen bewirkt eine schnellere Zerstörung als der Kohleflambbogen, jedoch verursacht der erstere für sich allein nur ein Abkreiden und nicht ein Rissigwerden des Überzugs.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] 14, 337 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 309 (1932). — ²⁾ Farbe u. Lack 1934, S. 39, 53; durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2832 (1934). — ³⁾ Americ. Paint Journ. 16, 10 (1931); durch Chem. Fabrik 5, 343 (1932).

Eine Anwendung von kalten und heißen Bädern neben einer abwechselnden Einwirkung von Licht und Wasser war nutzlos, da die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse mit denen natürlicher Verwitterungsproben nicht übereinstimmten. Ein alleiniges Bespritzen mit Salzwasser sowie die Behandlung mit infraroten Strahlen und Bädern ergab überhaupt keine Zerstörung der Filme. Die besten Ergebnisse wurden durch abwechselndes Verbringen der Probe in einen Raum von 38° mit einem relativen Feuchtigkeitsgehalt von 100% und in normale Raumluft erhalten; diese Werte stimmten mit denen der natürlichen Verwitterung am besten überein.

Die verschiedenen Methoden zur Kurzprüfung von Rostschuttfarben hat F. J. Peters¹⁾ kritisch besprochen. Dem Prinzip der Prüfung, eine festgelegte Wechselfolge verstärkter Einflüsse unter Ausbildung möglichst schroffer Gegensätze, haften noch verschiedene Mängel an. So wird oft nicht die entscheidende Einwirkung des Wassers bei der Prüfung von Ölanstrichen berücksichtigt. Die Kurzprüfungen sind jedoch bereits so weit durchgebildet, daß man sich ein ungefähres Bild über die Eignung der Anstriche machen kann, insbesondere dann, wenn die Anforderungen an die Farbe genau bekannt sind.

H. Brückner.

¹⁾ Metallbörse 22, 753, 818, 850 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 2364 (1932).

Notiz.

Preis aufgabe der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig.

Ausarbeitung einer neuen, besonders auch mikroanalytisch brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen, die in ihrer Genauigkeit Pregl'sche Mikroanalysen (in moderner Form) mindestens erreicht, die aber wesentlich einfacher zu erlernen und zu handhaben ist.

Preis: RM. 500 oder die goldene Medaille des Fürstlichen Stifters und RM. 250 in bar.

Einlieferung bis zum 31. Dezember 1937 an

Prof. Dr. Berve

derz. Sekretär der Fürstlich
Jablonowskischen Gesellschaft
der Wissenschaften.

Leipzig O 27, Ludolf-Colditz-Str. 141.

Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie.

12. Mitteilung¹⁾:

Die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens.

Von

A. Thiel und O. Peter.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

[Eingegangen am 8. August 1935.]

1. Grundlagen.

Als beste colorimetrische Bestimmungsmethode für Eisen erscheint das Verfahren nach L. N. Lapin und W. E. Kill²⁾ mit Sulfosalicylsäure³⁾, das nicht nur empfindlich und relativ störungsfrei ist, sondern auch die Bestimmung von Ferri-Ion und Ferro-Ion nebeneinander gestattet. Wenn auch die hierbei auftretenden Färbungen (gelb in alkalischer, rot oder rosa in saurer Lösung) für die gewöhnliche Colorimetrie nicht besonders günstig sind, so spielt das für absolutcolorimetrische Zwecke bekanntlich⁴⁾ keine entscheidende Rolle. Wir haben daher das genannte Verfahren als Grundlage für die Absolutcolorimetrie des Eisens gewählt.

In ammoniakalischer Lösung geben Ferri- wie Ferrosalze mit Sulfosalicylat eine Gelbfärbung, deren Extinktionskurve ein Maximum bei $424\text{ m}\mu$ zeigt und ziemlich steil verläuft. Der molare Extinktionskoeffizient (auf Eisen berechnet) ist im Maximum $5,81 \cdot 10^3\text{ qcm/m Mol.}$ Die Farbstärke ist also ziemlich gering, nur etwa $1/_{10}$ derjenigen der üblichen Indikatoren.

Die in saurer Lösung auftretende Rotfärbung wird nur von Ferrisalz erzeugt. Das Maximum der hier sehr flach verlaufenden Absorptionskurve liegt bei $505\text{ m}\mu$ und bei einem molaren Extinktionskoeffizienten von nur $1,79 \cdot 10^3\text{ qcm/m Mol.}$ Die rote Verbindung ist also noch wesentlich farbschwächer als die gelbe. In der Abb. 13 (S. 162) sind die Absorptionskurven der Eisen-Sulfosalicylsäurekomplexe dargestellt, und zwar gibt Kurve 1 die Verhältnisse für die ammoniakalische Lösung, Kurve 2 diejenigen für die schwach salzsaure Lösung wieder. Der Eisen-

¹⁾ 11. Mitteilung: A. Thiel, Chem. Fabrik 7, 383 (1934); vergl. diese Ztschrft. 103, 38 (1935). — ²⁾ Ztschrft. f. Hyg. 112, 719 (1931); vergl. diese Ztschrft. 92, 128 (1933). — ³⁾ $\text{COOH:OH:SO}_3\text{H} = 1:2:5$. — ⁴⁾ Vergl. A. Thiel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 68, 1016 (1935).

gehalt betrug in beiden Fällen 5 mg im Liter; die sonstige Zusammensetzung der Lösungen war so, wie sie weiter unten für die Durchführung der Analyse angegeben wird.

Da die gelbe Lösung durch Ansäuern in die rote übergeht und letztere durch Alkalisieren in die gelbe, liegt die Annahme nahe, daß der Eisen-Sulfosalicylsäurekomplex die Eigenschaften eines acidimetrischen Indikators besitzt. Das ist aber nicht der Fall; denn die Absorptionskurven im „Umschlagsgebiet“, z. B. die Kurve für Lösungen der Stufen 4 und 6,

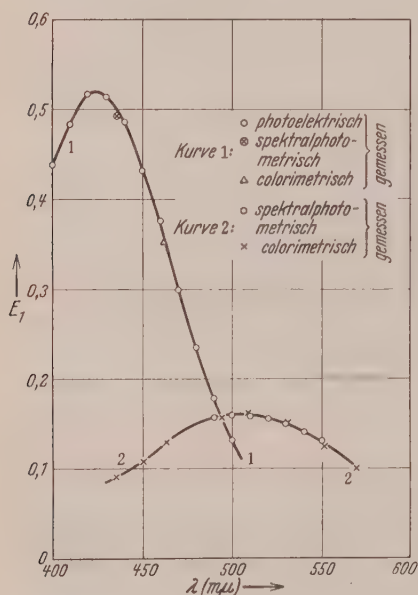


Abb. 13.

lassen sich nicht aus den beiden in Abb. 13 dargestellten Kurven als Grenzkurven konstruieren, was man schon daraus erkennt, daß die „Zwischenkurven“ nicht durch den Schnittpunkt der Kurven 1 und 2 gehen. Letzterer spielt also nicht die Rolle eines isobestischen Punktes¹⁾. Falls überhaupt ein indikatorähnliches Verhalten beim Eisen-Sulfosalicylsäurekomplex vorhanden ist, sind mithin die Umschlagsverhältnisse verwickelt.

Die gelbe ammoniakalische Lösung zeigt immer das gleiche optische Verhalten, einerlei, ob man sie mit Ferrosalz oder mit Ferrisalz bereitet. Das erscheint zunächst sehr auffällig, weil doch im allgemeinen Ferri- und Ferrokomplexe verschiedenfarbig zu sein pflegen. Der vermeintliche

Widerspruch löst sich aber sehr einfach in dem Sinne, daß der Ferrokomplex offenbar durch den Luftsauerstoff sehr schnell zum Ferrikomplex oxydiert wird; diesem kommt also die beobachtete gelbe Farbe zu, und bei der Gesamteisenbestimmung in ammoniakalischer Lösung ist mithin alles Eisen als Ferrikomplex zugegen, einerlei, ob es ursprünglich als Ferrosalz oder als Ferrisalz vorhanden war.

Der Ferrokomplex selbst ist offenbar farblos, was daraus hervorgeht, daß sich die gelbe Lösung bei Zusatz von Hydrosulfit (in einer Zeitreaktion) entfärbt. Beim Schütteln an der Luft kehrt die gelbe Farbe zurück, um bei ruhigem Stehen allmählich wieder zu verschwinden. Die Rückfärbung

¹⁾ S. diese Ztschrift. 78, 53, Anmerkung 1 (1929).

verläuft sehr schnell (woraus sich auch erklärt, daß vorhandenes Ferrosalz beim Arbeiten an der Luft überhaupt nicht beobachtet wird), die Wiederentfärbung verhältnismäßig sehr langsam.

Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde für die gelbe Färbung wie für die rote Färbung besonders geprüft, im ersteren Fall im Konzentrationsbereich von 1 *mg* bis 20 *mg* Eisen im Liter, im letzteren Fall für Konzentrationen zwischen 1 und 10 *mg* Eisen im Liter. In keinem Falle wurden Abweichungen gefunden, welche die Meßfehler (1%) überschritten.

Die zeitliche Beständigkeit der Färbungen ist so groß, daß innerhalb von einigen Stunden keine Veränderung der Farbintensität bemerkbar ist. Die gelbe Lösung war noch nach 24 Stunden vollkommen unverändert, die rote Lösung nach 6 Stunden ebenfalls, während nach 24 Stunden hier ein Abblässen im Betrage von etwa 2% zu erkennen war.

Für die Konzentrationsbestimmung des Gesamteisens in der gelben (ammoniakalischen) Lösung lassen sich nach unseren Erfahrungen die Spektralfilter 2 und 3 (optische Schwerpunkte 450 und 462 *mμ*) gleich gut verwenden. Mit Rücksicht aber darauf, daß das Filter 2 aus zwei Teilfolien besteht und daher in den verschiedenen Fertigungen gewisse Schwankungen des Schwerpunktes zeigt, empfehlen wir für die absolutcolorimetrische Bestimmung des Gesamteisens das konstantere Filter 3.

Der molare Extinktionskoeffizient des Eisenkomplexes ist an dieser Stelle $3,94 \cdot 10^3 \text{ qcm/m Mol.}$

Zur Bestimmung des Ferrisalzes in der roten (salzsauren) Lösung kann man mit gleich gutem Ergebnis die Spektralfilter 4 (492 bis 494 *mμ*), 5 (509 *mμ*) oder 6 (531 *mμ*) benutzen. Die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten sind $1,75 \cdot 10^3$; $1,79 \cdot 10^3$ und $1,69 \cdot 10^3 \text{ qcm/m Mol.}$

2. Ausführung.

Die absolutcolorimetrische Eisenanalyse wird im allgemeinen nach der von Lapin und Kill gegebenen Vorschrift ausgeführt. Doch erfordert die Absolutcolorimetrie einige Besonderheiten im einzelnen, die in den folgenden Analysengang eingearbeitet sind.

a) Bestimmung des Ferrieisens.

Die zu untersuchende Lösung (z. B. ein Gebrauchswasser) wird in einer Menge von 90 *ccm* in einen 100 *ccm*-Meßkolben einpipettiert, mit 2 *ccm* einer 2 n-Ammoniumchloridlösung versetzt und mit 2 n-Salzsäure angesäuert (bis Kongopapier eben blau wird). Nach dem Zusatz von 2 *ccm* einer 20%igen Lösung von Sulfosalicylsäure wird zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Alle Reagenzien müssen natürlich vollkommen eisenfrei sein (Blindversuch!).

Die abgestimmte Schichthöhe¹⁾ beträgt dann

für Filter 4	17,64 mm
„ „ 5	17,36 mm
„ „ 6	18,52 mm

Das bedeutet also, daß, wenn man die rote Lösung in der angegebenen Schichthöhe im Absolutcolorimeter untersucht, jedes Millimeter der äquivalenten Graulösungssäule einer Menge von 1 mg Ferrieisen im Liter der ursprünglichen Versuchslösung (des Gebrauchswassers usw.) entspricht.

Findet man beispielsweise, daß bei Filter 5 den 17,4 (abgerundet) mm roter Lösung eine Schichthöhe von 5,6 mm Graulösung äquivalent ist, so enthält die ursprüngliche Versuchslösung (z. B. ein Gebrauchswasser) im Liter 5,6 mg Ferrieisen.

Bei sehr kleinen Ferrieisengehalten bekommt man so auf der Graulösungsseite sehr geringe Schichthöhen und damit auch zu kleine Ablesegenauigkeiten. In solchen Fällen wird man darum die Versuchslösung in größerer Schichthöhe anwenden und z. B. $3 \times 17,4 = 52,2$ mm (für Filter 5) als abgestimmte Schichthöhe wählen, eine Höhe, die sich auch in einem einstufigen 50 mm-Colorimeter noch einstellen läßt. Dann entspricht jedes mm Graulösung einem Gehalt von $\frac{1}{3}$ mg FeIII im Liter der Versuchslösung. Verfügt man über ein Colorimeter mit noch größerer Gesamtschichthöhe, z. B. über ein dreistufiges Colorimeter mit bis zu rund 180 mm in allen drei Stufen zusammen, so wird man bis zum zehnfachen Betrage des Grundwertes der abgestimmten Schichthöhe gehen können, also bis 173,6 mm, wobei dann jedes mm Graulösung nur $\frac{1}{10}$ mg FeIII im Liter der Versuchslösung anzeigt.

b) Bestimmung des Gesamteisens.

Von der restlichen roten Lösung werden 40 ccm in einen 50 ccm-Meßkolben einpipettiert, mit 1 ccm 20%igem Ammoniak versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die gut durchgeschüttelte, nunmehr rein gelbe Lösung wird unter Benutzung von Filter 3 absolutcolorimetriert. Die abgestimmte Schichthöhe ist hierbei 9,83 mm, d. h. wenn man die gelbe Lösung in dieser Schichthöhe verwendet, so entspricht jedes mm Graulösung einem Gesamteisengehalt (Ferro + Ferri) in der ursprünglichen Versuchslösung (Gebrauchswasser usw.) von 1 mg im Liter.

Bei dieser Bestimmung kann man schon im gewöhnlichen einstufigen Colorimeter die fünffache Normalschichthöhe einstellen, also 49,17 mm, so daß dann jedes mm Graulösung einem Gesamteisengehalt der Versuchslösung von $\frac{1}{5}$ mg im Liter entspricht. Durch weitere Erhöhung der abgestimmten Schichthöhe auf das Zehnfache oder Fünfzehnfache (was

¹⁾ Über die Herleitung des Begriffes und die Ermittlung des Wertes siehe Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 41. bis 45. Aufl., S. 114 (1935).

im dreistufigen Colorimeter zugänglich ist) kann man daher auch sehr kleine Gesamteisengehalte ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ mg im Liter) bis auf $\frac{1}{10}$ ihres Wertes genau ermitteln (entsprechend 0,1 mm Meßgenauigkeit).

Die Verringerung der normalen abgestimmten Schichthöhe bei der Gesamteisenbestimmung gegenüber der Ferrieisenbestimmung ist natürlich durch die größere Farbstärke des gelben Komplexes (die bei Filter 3 noch nicht einmal voll ausgenutzt wird) bedingt.

c) Bestimmung des Ferroeisens.

Der Ferroeisengehalt der Versuchslösung ergibt sich rechnerisch als Differenz aus dem Gesamteisengehalt und dem Ferrieisengehalt.

3. Störende Einflüsse.

Lapin und Kill geben an, daß die colorimetrische Eisenbestimmung mit Sulfosalicylsäure durch die meisten anorganischen Salze, wie sie als Bestandteile von Gebrauchswasser vorkommen, nicht gestört wird und auch durch Salze organischer Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure, nicht behindert werde. Hinsichtlich der anorganischen Salze können wir ihre Mitteilungen nach eigenen Versuchen an einem ausgewählten Material bestätigen, nicht dagegen hinsichtlich der obengenannten Oxy Säuren. So fanden wir, daß Zusätze von NaCl und KCl in Mengen bis zu 30 g im Liter keine Störung hervorriefen, ebenso wenig NaCH_3COO bis zu 5 g im Liter und Calcium- und Magnesiumsalze bis zu 3 g im Liter sowie Oxalate bis zu 10 g im Liter (höhere Konzentrationen wurden nicht untersucht). Dagegen riefen Citrate (K-Citrat) in Konzentrationen von mehr als 0,5 g im Liter deutliche Fehler bei der Gesamteisenbestimmung hervor: bei 1 g im Liter ergaben sich 8% Verlust, und diese Verluste steigerten sich bei 2 g im Liter auf 26%, bei 5 g im Liter auf 60%, bei 10 g im Liter auf 80%.

Bei Natriumtartrat in einer Konzentration von 5 g im Liter fanden wir 45% zu wenig.

Citronensäure (und sicher auch Weinsäure) stört auch die Ferrieisenbestimmung, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie die Gesamteisenbestimmung: gefunden wurde bei 10 g Citronensäure im Liter ein Verlust an Ferrieisen im Betrag von 28%.

Die Eisengehalte betrugen bei diesen Prüfungen 1,5—2 mg im Liter.

Qualitative Versuche ergaben bei Phenol keinen störenden Einfluß.

4. Beleganalysen.

Genau bekannte Mengen von Ferrosalz (als Mohrsches Salz in Lösung abgemessen) und von Ferrisalz (aus Mohrschem Salz durch Oxydation mit Permanganat gewonnen) wurden für sich oder in Mischung analysiert, wobei z. T. auch Zusätze von verschiedenen Salzen gemacht wurden. Die folgende Tabelle gibt über die Versuchsergebnisse Auskunft.

Tabelle

Nr.	Gesamteisen (mg/l)		Ferrieisen (mg/l)		Zusätze (g/l)
	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	
1	0,24	0,24	—	—	—
2	—	—	1,00	1,00	—
3	1,00	1,00	—	—	10 g NaAc + 2 g CaCl ₂
4	—	—	1,20	1,20	20 g NaCl + 2 g MgCl ₂
5	3,00	3,01	—	—	30 g KCl + 2 g Mg(NO ₃) ₂
6	3,00	3,00	0,50	0,49	—
7	2,84	2,85	2,50	2,50	—
8	3,00	3,02	0,50	0,50	10 g KNO ₃ + 2 g CaCl ₂
9	0,60	0,60	0,40	0,37	20 g KCl + 3 g NaAc
10	8,00	8,00	3,00	3,00	20 g NaCl + 3 g Mg(NO ₃) ₂
11	8,00	8,01	3,00	3,00	desgl.

Wie die vorstehenden Zahlen zeigen, ist die absolutcolorimetrische Eisenbestimmung ein sehr genaues Verfahren. Die Abweichungen der gefundenen Werte von den Sollwerten übersteigen nirgends 0,03 mg im Liter Eisen; meist ist überhaupt keine meßbare Differenz vorhanden (Abweichungen unter 0,01 mg im Liter). Die Überlegenheit der Absolutcolorimetrie gegenüber dem einfachen colorimetrischen Verfahren tritt gerade bei dem vorliegenden Beispiel mit seinen für das Auge nicht günstig liegenden Farbtönen besonders deutlich in Erscheinung.

Entnahmeapparatur für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen.

Von

Dr. phil. H. Cauer.

Aus dem Hygienischen Institut im Hauptgesundheitsamt
der Stadt Berlin.

„ [Eingegangen am 16. August 1935.]

Zum Ausbau der qualitativen und quantitativen Luftanalysen für die chemische Klimatologie und den Hygienekontrolldienst auf Straßen und in Betrieben, insbesondere nach Vergasungen (Schädlingsbekämpfung, Entwesung u. a. mehr) sind leichte handliche und genormte Apparaturen notwendig, mit denen überall im Gelände in gleicher oder ähnlicher Weise die in Betracht kommenden Gase und Schwebestoffe verschiedenster Konzentration entnommen werden können.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei Arbeiten auf diesen Gebieten naturgemäß die Anwendung von Spurenanalysen am geeignetsten ist, da diese gestatten, bisher nicht erfaßte Spuren biologisch wirksamer Stoffe in der Luft zu erkennen, und schon bei der Konzentrationsüberschreitung des unteren toxischen Schwellenwertes von Giftstoffen quantitative Schnellanalysen durchzuführen.

Bei dem Versuch, geeignete Apparaturen zu schaffen, wurde daher von der Verwendbarkeit für quantitative Spurenanalysen (Schnellanalysen) ausgegangen. Die Brauchbarkeit für Normalanalysen — Entnahme größerer Mengen Luft — mußte jedoch ebenso beachtet werden, da bekanntlich für eine Reihe von chemischen Stoffen ein quantitativer Spurennachweis in geringen Mengen Luft noch nicht möglich ist. Um eine Verdoppelung der Apparaturen zu vermeiden, galt es außerdem als Bedingung, daß die gleiche Entnahmeapparatur unter Auswechslung kleiner, leichter Teile sowohl für die quantitative Analyse — mit Waschrohr — wie auch für die qualitative Feststellung — mit Bestimmungsaufsatz (Indikator) — zu gebrauchen ist. Es kann also z. B. die gleiche Apparatur zum qualitativen Nachweis der Art des Gases dienen wie auch als Kontrollapparatur zum quantitativen Nachweis der Konzentration etwa noch verbliebener Stoffe nach einer Entgiftung.

Die Entnahmeapparatur ist in zwei Gruppen — die eine mit Motor-, die andere mit Handantrieb — verschiedener Größenordnungen zusammengestellt. Sie besteht aus einer starken Saugpumpe mit entsprechender Antriebsvorrichtung, dazu einem Tourenzähler oder Gasmesser, weiterhin bei quantitativen Analysen aus einem oder mehreren für die jeweilige Entnahmemenge und die Art der Analysendurchführung geeignetem Waschgefäß, bei qualitativen Analysen aus Bestimmungsaufsätzen für Indikatorsubstanz, und außerdem aus wechselnden Nebenbestandteilen, wie elektrischem Widerstand, Vor- und Nachwaschgefäßen, Miniaturwaschflaschen, Trockenröhren, Schläuchen, Transporteinrichtungen.

Die Pumpe ist nach dem Prinzip der Firma A. Pfeiffer, Wetzlar, — rotierende Ölpumpe — gebaut. Ihr Antrieb erfolgt durch Elektromotor mit Netz- oder Akkuanschluß, bzw. mit der Hand.

Im Gegensatz zu anderen Pumpen fördert sie nicht nur in kurzer Zeit große Mengen Luft durch normale Waschgefäße mit Filtern mittlerer Porenweite, sondern ermöglicht auch bei dichtestem Filter Schnellanalysen. Letzteres ist von entscheidender Wichtigkeit bei der Entnahme von Schwebestoffen (siehe weiter hinten, S. 168/169) unter Luftverteilungsfilter, und bei den Angaben nach L. Schulz S. 171). Außerdem ist die Handantriebspumpe mit einer Hand zu bedienen, so daß Entnahme und Prüfung von durch Giftspritzer verunreinigten Stoffen, z. B. nach einer Schädlingsbekämpfung, rascher und wegen der großen Fördermenge eingehender erfolgen kann als mit einer Zweihandpumpe. Um bei der

Anwendung von alkoholischen Beschickungsflüssigkeiten in den Waschgefäßen keine die Tourenzahl der Pumpe vermindern. Emulsion in den Ölpumpen zu bekommen, werden diese neuerdings mit Fettschmierung gebaut. Es ist noch zu betonen, daß die Pumpen so einfach konstruiert sind, daß sie von jedem Nichtfachmann leicht auseinandergenommen, gereinigt (mit Chloraminlösung durchspült, nachgeölt) und wieder zusammengesetzt werden können. Bei Transport- und Standmaschinen ist der Körper aus Gußeisen, bei Tragemaschinen kann er aus einer Aluminiumlegierung gefertigt werden. Die ihrer Masse nach geringen Präzisionsteile sind in diesem Fall aus einer besonderen Metallegierung mittleren Gewichts hergestellt.

Da die Pumpe bei stets gleicher Ölung, bzw. gleicher Schmierung, gleichmäßig fördert, kann durch Tourenzähler auf dem Antriebsrad die entnommene Luftmenge ermittelt werden. In vielen Fällen, bei klimatologischen Untersuchungen u. a., ist jedoch das Nachschalten eines kleinen Gasmessers, etwa der Firma Strelow, Elterlein (Erzgeb.), besser. Bei genauen Untersuchungen empfiehlt es sich, kleine leichte, bis auf 200 ccm ablesbare Präzisionsmesser der Firma Pintsch, Berlin, nachzuschalten. Infolge der leichten Meßbarkeit der entnommenen Luftmenge ist die Entnahmegenaugigkeit ebenso gut wie bei Ampullenversuchen, sicher aber genauer als bei Anwendung eines Preßluftgebläses zum Saugen oder Drücken.

Die Waschgefäße für die quantitative Analyse sind nach mehrjährigen Versuchen röhrenförmig in zwei oder drei Teile zerlegbar gestaltet, da diese Form¹⁾ in gleicher Weise zur Durchführung von Spuren- bzw. Schnellanalysen und von Normalanalysen geeignet ist.

Das Waschrohr besteht zumeist aus Glas, ist durch einen Filtereinsatz unterteilt, am oberen Ende birnenförmig erweitert und besitzt unter dem Filter ein koaxiales Einlaßrohr mit einem leicht lösbar verbundenen Beschickungsgefäß [siehe Abb. 14, S. 169²⁾ Typ 1—7, a, a', b, c]. Das Einlaßrohr reicht bis annähernd auf den Boden des Beschickungsgefäßes. Bei Anwendung sehr dichter Luftverteilungsfiler ist der Durchmesser der Filterplatte größer als der des Hauptwaschraumes. Das Rohr ist also unmittelbar über dem Filter gebaucht. Für besondere Zwecke kann das Rohr außerdem über dem Filter durch Schliff unterteilt werden (Abb. 14, S. 169, Typ 7).

Als Luftverteilungsfiler kann man solche aus Sinterglas der Firma Schott & Gen., Jena, wählen. Es ist dann Nr. 1 = 100 — 120 μ und Nr. 2 = 40 — 50 μ Porenweite (7)³⁾ geeignet, für Gasuntersuchungen, Nr. 3 = 20 — 30 μ Porenweite (7) geeignet für Untersuchungen von

¹⁾ D. R. P. a. — ²⁾ Die Abbildung zeigt die Apparate in $\frac{1}{8}$ der natürlichen Größe. — ³⁾ Die Literaturzitate (in Klammern) finden sich am Ende der Abhandlung S. 180.

chemisch leicht reagierenden Schwebestoffen, Nr. 4 = 5 – 10 μ Porenweite geeignet für Untersuchungen von chemisch schwer reagierenden Schwebestoffen.

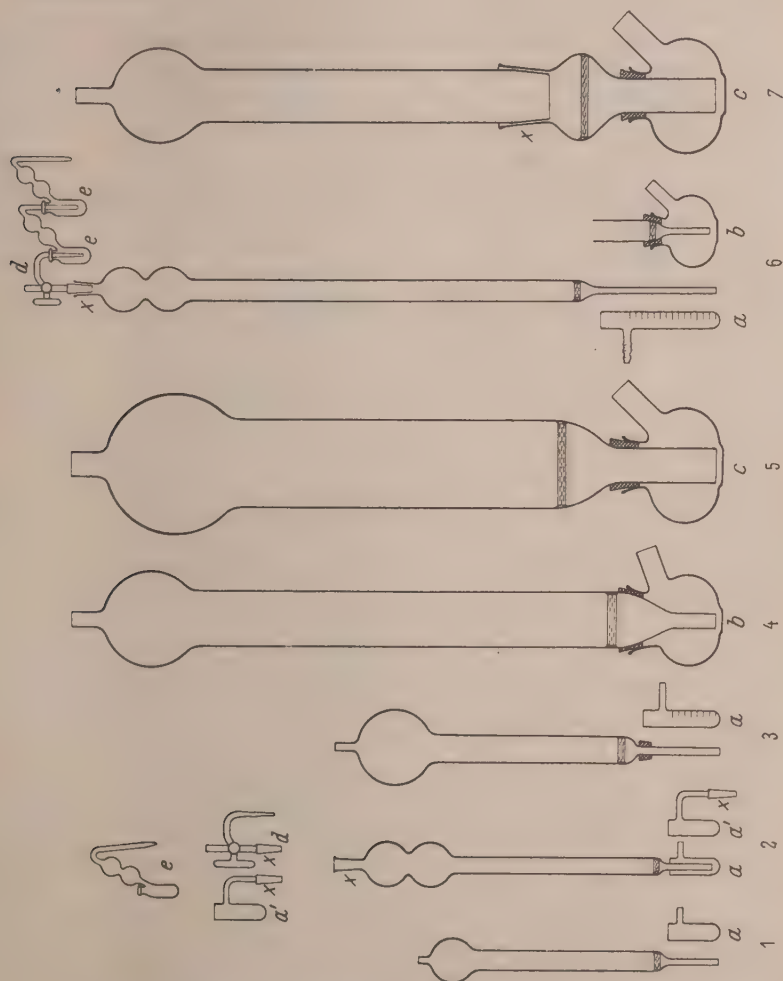


Abb. 14. Waschrohre Typ 1–7.

Das Beschickungsgefäß ist in zwei Formen ausgebildet, erstens reagensglasförmig a) mit oder ohne seitlichen Stützen (zum Einsatz in eine Zentrifuge), zweitens bauchig b), c) zur Ermöglichung einer sofortigen Titration nach der Entnahme. Der obere Abschluß sitzt entweder auf dem Einlaßrohr oder auf dem Waschrohr selbst. Das reagensglasförmige Beschickungsgefäß kann geeicht werden. Abb. 14, a. Der seitliche Stützen

heruntergebogen und mit Normalschliff $\times$ versehen, Abb. 1, a' paßt in einen entsprechenden Gegenschliff, Abb. 14 (S. 169), Typ 2 $\times$, 6 $\times$, auf der Birne, so daß hierdurch zwei Waschrohre hintereinandergeschaltet werden können.

Das eben beschriebene Waschrohr mit Beschickungsgefäß wird in sieben Typen gefertigt (Abb. 14. S. 169) zwecks Anwendung bei verschiedener Entnahmegeschwindigkeit und verschiedener Mengen der Beschickungsflüssigkeit. Näheres siehe in Tabelle I.

Tabelle I.
Maße der Waschrohre.

Typ	Ge- samt- länge	Brei- tester Durch- messer (Birne)	Filter Durch- messer	Normale Wasch- geschwindigkeit		Menge Beschick- ungs- flüssigkeit	Form der Beschickungsgefäße
	cm	cm	cm	l/Min.	cbm Stde.	ccm	
1	35	5,0	2,0	2,5	0,150	3—5	reagensglasförmig
2	45	5,0	1,6	2,5	0,150	3—5	„ „
3	45	8,5	3,0	5,0	0,300	10	„ „
4	75	11,0	6,0	66,0	4,0	50	bauchig
5	75	16,0	8,5	120,0	8,0	100	„
6	75	5,0	2,0	2,5	0,150	30	bauchig und reagensglasförmig
7	75	11,0	8,5	45,0	2,700	50	bauchig

Zu den Angaben in Tab. I ist hinzuzufügen, daß vor Gebrauch die Beschickungsflüssigkeit in das gesonderte Gefäß für die Beschickung gegeben wird. Hiernach wird das Beschickungsgefäß auf das Waschrohr gezogen und angesaugt. Die Waschflüssigkeit steigt nun über das Verteilungsfilter in den Waschraum und verwandelt sich in Schaum. Dieser soll etwa ein Drittel des Waschraumes erfüllen und sich nicht vom Filter abheben. Die normalen Waschgeschwindigkeiten in der Tabelle können in vielen Fällen überschritten, in einzelnen müssen sie unterschritten werden.

Die eben beschriebene Konstruktion des Waschrohres gewährt den Vorteil, daß infolge der abschließenden Unterteilung mittels Filters selbst bei raschestem Durchgang keine Luftblasen neben dem Filter hindurchgehen, sondern die gesamte Luft stets gezwungen ist, in capillarer Verteilung in die Waschflüssigkeit einzutreten. Weiterhin wird jede tote Masse der Waschflüssigkeit vermieden, weshalb ihre Menge anderen Waschgefäßen gegenüber stark heruntersetzt werden kann. Statt 100—200 ccm bedarf es z. B. im allgemeinen etwa nur 10—20 ccm Beschickungsflüssigkeit, womit erst Spurenanalysen ermöglicht werden.

Bei optimaler Ausnutzung verwandelt sich dieselbe völlig in Schaum. Die Oberfläche der Flüssigkeit bezw. ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Gasen und Schwebestoffen ist also außerordentlich gesteigert. Außerdem kommt man im allgemeinen mit einem einzigen Waschgefäß aus, da das Filter mit einer Porendichte gewählt werden kann, daß selbst Schwebestoffe nicht hindurchgehen können. Nach L. Schulz (7) läßt Filter Nr. 4 keine meßbaren Mengen von Luft-Ionen mehr durch. Benutzt man dieses Filter allerdings ohne darüberstehende schwebestofflösende Flüssigkeit, so kann nach Sättigung des Filters selbstverständlich eine Neubildung der Schwebestoffe über dem Filter eintreten¹⁾. Bei Anwendung einer Lösungsflüssigkeit werden jedoch die Filterporen noch weiter gedichtet, so daß Sättigung derselben vermieden und ein Hindurchgehen von Schwebestoffen auf ein Minimum herabgedrängt wird. Außerdem können die Waschrohre dünn und gestreckt gebaut werden (Abb. 14, S. 169, Typ 6 und 2), so daß die Schaumsäule der Beschickungsflüssigkeit eine solche Höhe einnimmt, daß selbst Stoffe mit verzögerter Reaktion gegenüber der Beschickungsflüssigkeit meist praktisch quantitativ in einem Waschrohr erfaßt werden können.

Der koaxiale Bau des Waschrohrs bringt weiterhin den Vorteil, daß nach Aufsaugung der Beschickungsflüssigkeit und nach Ablösung des Beschickungsgefäßes die Luft nicht durch eine mehr oder weniger gewundene Röhrenleitung bis zum Verteilungsfilter gelangt, sondern fast unmittelbar darauf trifft. Hierdurch können leicht zerstörbare Stoffe wie z. B. Ozon oder Acrolein in der Beschickungsflüssigkeit quantitativ zur Auswirkung kommen: es bleibt nur ein geringer Bruchteil am Einlaßrohr haften. Vor allem aber ist die Entnahme durch diese Konstruktion weniger behindert. Die Luft läßt sich leichter, d. h. rascher hindurchsaugen als bei Gefäßen mit Filtern gleicher Porendichte, aber gewundenem Einlaßrohr.

Die einfache oder mehrfache birnenförmige Erweiterung des Waschrohres oben unterstützt die Möglichkeit eines raschen Hindurchsaugens. Denn der Hauptteil der entstehenden Spritzer wird hier abgefangen, insbesondere, wenn man die Luft mittels eines kurzen engeren Rohres absaugt, das durch den Auslaß bis zur Mitte der oberen Birne eingeführt ist.

Die Aufbauchung des Waschraumes, bezw. die Anwendung eines engporigen Filters mit größerem Durchmesser (Typ 7) bei der Schwebestoffentnahme dient ebenso zur Beschleunigung der Auswaschung. Die Verminderung des Luftdurchganges infolge der äußerst engen Poren des Filters wird durch die Vergrößerung der Durchgangsfäche entsprechend ausgeglichen. Die Verengung des Waschraumes gegenüber dem Durch-

¹⁾ Unter bestimmten Voraussetzungen kann man solche Filter sogar zur Erzeugung von Nebeln, d. h. also ähnlich wie Düsen benutzen.

messer des Filters gestattet gleichzeitig die Beibehaltung einer geringen Menge Waschflüssigkeit.

Die Unterteilung des Waschrohres durch Schliff über dem Filter (Typ 7) erleichtert bzw. ermöglicht in vielen Fällen erst eine quantitative Reinigung des Waschgefäßes. Dies trifft zu bei Niederschlagsbildung¹⁾ und bei Anwendung des dichten Schottfilters Nr. 4 zur Schwebestoffanalyse. Nach der Entnahme kann der obere Teil des Waschraumes entfernt und der untere mit dem Beschickungsgefäß wie ein Saugstutzen mit Saugflasche gehandhabt werden.

Auch die Reinigung von Typ 1—6 ist bedeutend schneller und leichter auszuführen als bei den bisher bekannten Waschgefäßen. Nach der Entnahme bzw. nach dem Abstellen der Pumpe und dem Loslösen der Schläuche läuft die Beschickungsflüssigkeit bei Anwendung von Filter Nr. 1 und 2 von selbst in das wieder angefügte Beschickungsgefäß zurück. Ein mehrfaches Ausspritzen mit der Spritzflasche von der Birne her genügt im allgemeinen zur quantitativen Ausspülung. Bei Anwendung von Filter Nr. 3 muß am oberen Ende leicht geblasen werden. Die Nachreinigung erfolgt wiederum mittels Spritzflasche. Benutzt man jedoch das dichte Schwebestofffilter Nr. 4, so muß man umgekehrt schalten, d. h. der seitliche Stutzen des dem Waschrohr angefügten Beschickungsgefäßes wird mit der Saugpumpe verbunden und kurz angesaugt. Hiernach wird mit der Spritzflasche von oben nachgespült und wiederum nach unten gesaugt. Zur Erleichterung der Reinigung kann man, wie schon gesagt, bei Typ 7 den oberen Teil des durch Schliff angefügten Waschraumes mit Birne entfernen und so den Waschraum mittels der Spritzflasche von innen gut auswaschen, das Filter abspritzen, gebildete Niederschläge lösen und nach unten absaugen in das Beschickungsgefäß.

Das gesonderte lösbare Beschickungsgefäß gibt neben dem coaxialen Bau des Waschrohres eine Reihe von Möglichkeiten, die erst Schnell- und Spurenanalysen gestatten. So erlaubt es u. a. leicht eine Kontrolle des Säuregrades, der Konzentration usw. der Beschickungsflüssigkeit während des Versuches. Da es eichbar ist, kann auch die Verdunstung leicht kontrolliert und zur Einhaltung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge entsprechend weitere Beschickungsflüssigkeit genau nachgegeben werden. Die Möglichkeit, es in eine Zentrifuge zu fügen, gestattet Schnell- und Spurenanalysen, z. B. auf den Gesamtoxydationswert, das Nitrit, das Ozon der Luft, u. a. auch auf das Acrolein von Auspuffgasen, Arbeiten die mit den bisher bekannten Waschgefäßen nicht durchgeführt werden können. Die Ausführung des Beschickungsgefäßes in bauchiger Form

¹⁾ Im allgemeinen wird der Niederschlag bei Anwendung nicht zu enger Poren nach oben gerissen, setzt sich nach der Entnahme in seiner Hauptmenge über dem Filter ab, während die Beschickungsflüssigkeit in das Beschickungsgefäß zurückläuft.

gestattet die sofortige Titration nach der Entnahme in dem Beschickungsgefäß selbst. Auch dies kann in den Waschgefäßen älterer Bauart kaum vorgenommen werden. Es ermöglicht z. B. Schnellanalysen auf chlorhaltige Verbindungen.

Als Indikatorgefäße bei quantitativen Analysen zum Nachschalten hinter den Waschröhren werden am geeignetsten Mikrowaschflaschen benutzt (Abb. 14, e, S. 169), die durch das Zwischenstück d mit Nebenhahn und Schliff x mit dem Rohr verbunden werden. Der Nebenhahn dient zur Verhinderung des Rücksteigens der Flüssigkeit nach der Entnahme. Die Mikrowaschflaschen enthalten Indikatorsubstanz zum Kenntlichmachen, wann die Beschickungsflüssigkeit im Waschröhr den gesuchten Stoff nicht mehr quantitativ festhält.

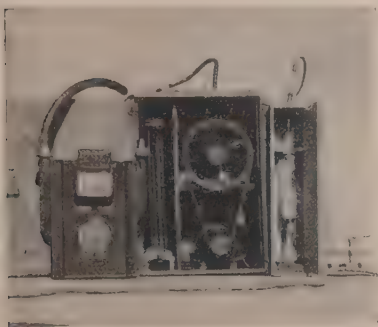


Abb. 15.

Entnahmeapparat. 1. Größenordnung, schwerere Ausführung. Gasmesser, Transportkasten mit Zwergkompressor, Universalmotor, Widerstand 70–200 V, Waschröhr Typ 3, Fördermenge 300–400 l/Stde.



Abb. 16.

Die Apparatur von Abb. 15 während des Gebrauchs, bezw. transportfertig.

Als Bestimmungsaufsatz, Adsorptionsgefäße mit Indikatorsubstanz für die qualitative Analyse — statt der Waschröhre — z. B. zum Nachweis von flüchtigen Giften auf losem Material können einfache Glasröhren ähnlicher Form und Beschickung wie bei dem Dräger-Schröter-Gerät (8) verwendet werden.

Als Vor- und Nachwaschgefäße, z. B. bei Standapparaturen für klimatologische Untersuchungen kommen die normalen, von Schott in den Handel gebrachten Waschgefäße in Betracht, desgleichen, so weit überhaupt nötig, die üblichen Trockenröhren oder -türme.

Anschließend seien die drei Größenordnungen der Apparatur mit Motorantrieb und ihre Anwendungsmöglichkeiten kurz besprochen.

Die erste Größenordnung besteht aus einer schwereren und einer ganz leichten Transportapparatur.

Zu der schwereren Transportapparatur (siehe Abb. 15 und 16, S. 173) geöffnet und geschlossen, gehören ein Zwergkompressor (Waschrohr Typ 1—3 und 6, Abb. 14, S. 169), ein Strelowgasmesser (dreiflammig) oder ein an der Pumpe angebrachter Tourenzähler, Kabel und Gummischläuche. Zum Antrieb dient ein $\frac{1}{10}$ PS-Universalmotor für Gleich- und Wechselstrom mit Widerstand zum Gebrauch bei 70—220 Volt. Zumeist ist die Pumpe gemeinsam mit Motor und Widerstand in einen Transportkasten eingebaut. Dieses Aggregat wiegt etwa 20 kg. In den Transportkasten können, bis auf den Messer, alle für Schnellanalysen notwendigen Instrumente, wie Handzentrifuge, Glassachen, Gummischläuche, Kabel u. a. m., mitverpackt werden. Das Ganze wiegt dann mit Messer etwa 25 kg.

Der Zwergkompressor fördert bei Nachschaltung des Strelowmessers und Vorschaltung eines Waschrohres Typ 3 mit Filter Nr. 2 und 10 cm Beschickungsflüssigkeit etwa 300 l je Stunde, 5 l je Minute, 83 cm je Sekunde. Die Höchstleistung ist 400 l je Stunde, 6,6 l je Minute, 110 cm je Sekunde. Es kann weitgehendst abgedrosselt werden.

Als Anwendungsgebiet kommt in Betracht die Spurenanalyse bei chemisch-klimatischen Untersuchungen, z. B. auf den Gesamtoxydationswert (3), das Ozon (3), die Kohlensäure der Luft, das Jod, das Brom den Gesamtchlorgehalt, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, den Gesamtarsengehalt usw. Die letzteren Stoffe können mit dieser Apparatur nur ermittelt werden, wenn sie in abnorm großer Menge vorliegen, wie etwa am Meere (5), in Jodbadeorten (4), bei Tangverbrennungsstellen, Kratern usw. Weiterhin eignet sich die Apparatur für Normalanalysen bei der Kontrolle und Normung von Inhalatorien (4) auf die verschiedensten Salze und Gase. Desgleichen ist sie besonders geeignet für ständige Hygienekontrollen auf Straßen [Auspuffgase von Autos — jedoch nicht zum Nachweis von Kohlenmonoxyd¹⁾] in den verschiedensten Betrieben, wo Giftstoffe, z. B. chlorhaltige, arsenhaltige Gase, Sulfite und Sulfate, Stickoxyde, Kohlensäure usw., oxydierende und reduzierende Gase und Schwebestoffe anfallen. Sie ist anwendbar in Bergwerken, in gleicher Weise aber auch bei technischen und wissenschaftlichen Untersuchungen in Gasräumen. Da sie von verhältnismäßig leichtem Gewicht ist, kann sie auf Expeditionen mitgenommen und überall dort für Standuntersuchungen eingesetzt werden, wo elektrischer Strom zur Verfügung steht. Die Apparatur hat sich bei Untersuchungen auf der meteorologischen Station Hoher Sonnblick (5), Tauern, auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfrauoch (6), Schweiz, und bei Arbeiten in der Tatra, Slowakei, gut bewährt.

¹⁾ Zur Bestimmung von Kohlenmonoxyd ist im Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin eine Apparatur von P. Borinski und H. Murchhauser (1) entwickelt worden.

Zu der ganz leichten Transportapparatur gehören eine Miniaturpumpe, siehe Abb. 17, 18, Waschrohr Typ 1—3 und 6, ein Tourenzähler oder ein kleiner Strelowgasmesser, gegebenenfalls 30—50 m säurefester Gummischlauch mit einer lichten Weite von 10 mm. Bei Netzanschluß sind außerdem nötig ein dünnes leichtes Kabel und als Antriebsmotor für die Pumpe ein $\frac{1}{12}$ PS-Universalmotor mit Widerstand zum Gebrauch bei 70—220 Volt. Das Gewicht des Aggregates mit Messer und Schlauch beträgt ohne längeres Kabel etwa 16—20 kg.

Will man unabhängig von dem elektrischen Leitungsnetz sein, so verwendet man als Antriebsmotor für die Pumpe einen 12 Volt-Motor. Dieser wird an Batterien angeschlossen, wie sie in Kraftwagen und Flugzeugen üblich sind. Beim Einbau des Aggregates mit Batterien in einen



Abb. 17.

Entnahmeapparatur. 1. Größenordnung, ganz leichte Ausführung, Netzanschluß, Gasmesser, Miniaturpumpe mit Universalmotor, Widerstand 70—220 V, Waschrohr Typ 3, Fördermenge 200—300 l/Stde.

(Normalerweise wird hierbei ein Messer etwa halber Größe des abgebildeten benutzt, so daß statt der hohen Glasrohre auf der Pumpe kurze Schlauchverbindungen genommen werden können.)



Abb. 18.

Die Apparatur von Abb. 17 eingebaut in Wagen, Antrieb durch 12 Volt Motor mit Akkuanschluß, 30 m Schlauch, Zwischenpumpe und Waschrohr.

Wagen, z. B. Handwagen (Abb. 18), müssen die Batterien nach 1—2 Stunden Gebrauch herausgenommen und frisch aufgeladen werden. Beim Einbau in ein Flugzeug, Kraftwagen, bzw. in den Beiwagen eines Motorrades ist wie bei der Lichtmaschine eine automatische Aufladung während der Fahrt möglich.

Die Miniaturpumpe fördert bei Nachschaltung des Strelowmessers (dreiflammig) und Vorschaltung eines Waschrohres Typ 3 mit Filter Nr. 2 und 10 ccm Beschickungsflüssigkeit je Stunde 200—300 l, je Minute 3—5 l, je Sekunde 50—80 ccm. Bei Dauerversuchen muß sie des öfteren nachgeölt werden, oder sie erhält einen selbsttätigen Öler als Aufsatz. Sie kann weitgehendst abgedrosselt werden.

Als Anwendungsgebiete kommen die gleichen wie bei der schwereren

Apparatur in Betracht. Infolge der großen Beweglichkeit eignen sie sich jedoch besonders für Untersuchungen, bei denen ein dauernder und rascher Ortswechsel vorgenommen werden muß und wo es auf das Gewicht ankommt. Sie ist also anzuwenden bei Untersuchungen technischer oder klimatischer Art, wo eine Kraftquelle für den Antriebsmotor (Kraftwagen) zur Verfügung steht, so bei Hygienekontrolluntersuchungen auf Straßen, in Bergwerken, geschlossenen Räumen nach einer Desinfektion usw. Neben dem geringen Gewicht ist ihr Hauptvorteil die kleine Form und die hohe Saugkraft der Pumpe [bei 30 m vorgelegtem Schlauch mit 10 mm lichter Weite (siehe Abb. 18, S. 175) ist die Fördermenge die gleiche wie bei 1—2 m desselben Schlauches], die erreicht wird durch eine große Tourenzahl. Dies ist besonders wichtig für ein gefahrloseres Arbeiten im vergifteten Raum, da der Untersucher sich mit dieser Apparatur während der Entnahme im allgemeinen nur kurz im vergifteten Gelände aufhalten darf. Er stellt das Waschgefäß in seinem Haltekasten, der auch Transportkasten ist, (siehe Abb. 15 und 16, S. 173, ganz rechts) auf und entfernt sich unter Hochhalten oder geeignetem Legen der Schlauchverbindung. Gleichzeitig kann ein Zweiter die Pumpe schon in Betrieb setzen. Der Haltekasten samt Waschgefäß kann auch mit einer dafür angebrachten Klammer überall im Gelände an Gebüsch und Ästen befestigt werden oder auch an einem Eisenstab, der an geeigneter Stelle in den Boden gestoßen wird. Bei Schnellentnahmen kann das Waschgefäß ohne Haltekasten an einem Ring an jeden beliebigen Stab gehängt werden. Diesen hält dann der Untersucher während der Entnahme über den vergifteten Gegenstand, das Geländestück u. a. Zur leichteren Herausnahme ist der Ring geschlitzt. Der Halte- bzw. Transportkasten ermöglicht eine einfache und gefahrlose Beförderung des Waschgefäßes samt Beschickungsflüssigkeit nach der Entnahme an die Zentraluntersuchungsstelle.

Mit der Apparatur kann man naturgemäß auch leicht den Chemismus von Gas- oder Schwebestoffwolken, ihre verschiedenen Konzentrationszonen, ihre Diffusions- und Wandergeschwindigkeit (z. B. wichtig für den Frostschutz) untersuchen (siehe hierüber auch in der Beschreibung der zweiten Größenordnung unter Anwendungsgebiete).

Die zweite Größenordnung besteht aus einer Standapparatur.

Zu der Standapparatur gehören eine Pharmapumpe, Größe 1 oder 2, ein $\frac{1}{8}$ PS-Antriebsmotor mit Widerstand zum Gebrauch bei 70—120 Volt, Kabel für Netzanschluß, Schläuche mit 12—15 mm lichter Weite, Waschrohr Typ 4 mit Haltekasten, ein Strelowmesser oder ein Tourenzähler (siehe Abb. 19, S. 177).

Die Pharmapumpe, Größe 1, fördert bei Nachschaltung des Messers und bei Vorschaltung von Waschrohr Typ 4 mit Filter Nr. 2 und 50 ccm Beschickungsflüssigkeit je Stunde 2 cbm, je Minute 33 l, je Sekunde 550 ccm. Die Pharmapumpe, Größe 2, fördert unter den gleichen Voraus-

setzungen das Doppelte, also je Stunde 4 *cbm*, je Minute 66 *l*, je Sekunde 1,1 *l*. Es kann weitgehend abgedrosselt werden. Das Aggregat wiegt, auf ein Brett aufmontiert, etwa 50 *kg*.

Als Anwendungsgebiete kommen in Betracht Standuntersuchungen auf chemisch-klimatischen Stationen (2, 6) (Abb. 19), auf Expeditionen, bei Untersuchungen in Gasräumen, für ständige Hygienekontrollen auf Straßen und in den verschiedensten Betrieben, also für dieselben Gebiete, wie bei der ersten Größenordnung. Die Apparatur unterscheidet sich jedoch wesentlich von der ersten durch die größere Fördermenge und wird daher überall dort gebraucht, wo größere Mengen Luft (Normalanalyse) entnommen werden müssen oder bei der Anwendung dichter Filter, also insbesondere bei der Schwebestoffanalyse. Unter Vorschaltung eines entsprechenden Filters, z. B. von Schott, Porenweite Nr. 4, statt des Waschrohres kann sie also auch zur Bestimmung von Staub, Ruß



Abb. 19.

Entnahmeapparatur. 2. Größenordnung, Netzanschluß. Pumpenpumpe. Universalmotor. Widerstand 70—220 V, Gasmesser, Waschrohr Typ 4 mit vorgeschaltetem trockenem Schwebstofffilter (Schott, Porenweite Nr. 4) gegen Ruß, Öltröpfchen. Fördermenge 2—4 *cbm* je Stunde.

und Öl in der Luft von Straßen und in Betrieben dienen. Da sie immer noch ein verhältnismäßig geringes Gewicht besitzt und für kurze Strecken gut tragbar ist, eignet sie sich auch noch für Untersuchungen mit Ortswechsel. Sie ist besonders geeignet zum Einbau in Bereitschaftswagen, Rettungswagen, z. B. der Polizei oder von Hygieneaufsichtsbehörden, kann aber auch noch leicht in den Beiwagen eines Motorrades oder in ein Flugzeug eingesetzt werden. Ihre Saugkraft ist so groß, daß durch 30—50 *m* Schlauchleitung keine Verminderung der Fördermenge eintritt. Infolgedessen kann sie z. B. auf dem Rettungswagen auf der Straße belassen werden, während die Waschrohre, verbunden durch Schlauch, in einem vergifteten Gebäudeteil zur Anwendung kommen. Da sich die einzelnen Teile auch getrennt transportieren lassen, hat sich die Apparatur bisher schon bewährt bei Untersuchungen an der See (6) wie auch auf Hochgebirgsstationen (5, 6), wo sie durch Träger, Lasttiere oder Schlitten hin und her befördert wurde.

Weiterhin kann sie gute Dienste leisten bei der Untersuchung des Wanderns und der Diffusionsgeschwindigkeit von Gas-, Schwebstoff-

und Staubwolken. An gefährdeten Orten ist die Apparatur infolge ihrer geringen Größe leicht geschützt einzubauen. Man benutzt hierbei die Pharmapumpe (Abb. 19, S. 177), Größe 2, mit Tourenzähler und Fernschaltung.

Die dritte Größenordnung besteht aus schwerer transportierbaren Standapparaturen. Zu ihr gehören alle Aggregate, die mehr als 5 *cbm* je Stunde bei Vorschaltung eines Waschrohres mit Filter Nr. 2, 100 *ccm* Beschickungsflüssigkeit und Nachschaltung eines Gasmessers fördern und über 60–70 *kg* schwer sind.

Als typisch für diese Gruppe kann gelten die Apparatezusammenstellung aus einer Pfeifferschen Megapumpe mit Waschrohr Typ 5, Filter Nr. 2, und eines zehnnflammigen Messers etwa nach Pintsch, Berlin. Mit dieser werden entnommen je Stunde etwa 10 *cbm*, je Minute 166 *l*, je Sekunde 2,7 *l*. Es kann weitgehend abgedrosselt werden.

Als Anwendungsgebiete kommen in Betracht Standuntersuchungen, die reihenweise und dauernd ausgeführt werden. Vor allem ist diese Apparatur also geeignet für klimatische Reihenuntersuchungen (2) auf Stoffe, deren Spurenanalyse nur bei der Entnahme sehr großer Mengen Luft möglich ist, wie z. B. bei Untersuchungen über das Chlor, Brom, Jod (6), Arsen usw. der rohen atmosphärischen Luft an Orten im Innern des Festlandes.

Nicht zuletzt ist die Apparatur aber auch von Bedeutung für technische und biologische Untersuchungen in vergasteten Räumen, besonders auf Giftstoffe, die zur Analyse in großer Menge schnell entnommen werden. Die Pumpen können wegen ihrer hohen Saugkraft verhältnismäßig weit abseits aufgestellt werden. Die Zuleitung muß nur eine genügende lichte Weite haben, dann vermindert sich die Fördermenge nicht. Aus diesem Grund eignet sich die Apparatur insbesondere auch für Untersuchungen an Schwebestoffen bei Anwendung dichter Filter. Man kann z. B. Pumpe und Messer in einem Gebäude aufstellen und eine mindestens 50 *m* lange Leitung aus säurefestem Schlauch in das Freie legen. Die Bedienung der Waschrohre erfolgt dann während des Versuches ähnlich wie bei den Arbeiten mit den kleineren Typen, d. h. die Waschrohre können von den Untersuchenden in der Hand gehalten oder in Transportkästen aufgestellt, bzw. mit diesen aufgehängt werden an Eisen- oder Holzstäben. Selbst die großen Standapparaturen sind also in der Handhabung vielseitig und beweglich.

Anschließend sei die Apparatur mit Handantrieb kurz besprochen. Eine eingehende Veröffentlichung soll folgen.

Die Handantriebsapparatur ist eine Trageapparatur zum Umhängen, bzw. Ansnallen und besteht aus einer sehr leicht gehenden Pfeifferpumpe von geringem Gewicht (siehe vorne bei der Besprechung der

Pumpe), Größenordnung 1 oder 2 mit Stützgestell, Umhanggurt, Schnallen zum Befestigen am Gürtel und einem Bereitschaftskasten für die Waschrohre, Typ 1—3, 4 oder 7, Bestimmungsaufsätzen (Indikator), säurefestem Schlauch (auch aus Pappe), Probegläsern usw.

Die Fördermenge der Handantriebspumpe, Größenordnung 1, beträgt unter Vorschalten von Waschrohr Typ 3 mit 10 ccm Beschickungsflüssigkeit und Nachschalten eines Messers bei schnellem Drehen des Antriebsrades 2 l je Minute, bei langsamem Drehen 1 l je Minute. Die Förderung der Größenordnung 2 beträgt unter denselben Bedingungen das Vierfache. Mit der kleineren Größenordnung kann man bei langsamem Drehen in 30 Sekunden etwa dasselbe erreichen, wie z. B. mit der Zweihandpumpe des DS-Gerätes (8). Bei schnellem Drehen, bzw. bei Anwendung von Größenordnung 2 werden bedeutend größere Mengen Luft gefördert.

Man kann also in vielen Fällen mit diesem Aggregat auch noch Spuren feststellen, die mit den Sinnen in derselben Zeit nicht wahrgenommen werden können. Beim Kontrolldienst nach einer Reinigung kann die quantitative Prüfung der Konzentration noch vorhandener schädlicher Stoffe nur infolge der größeren Fördermenge erfolgen, außerdem sind Schwebestoffanalysen wegen der dazu notwendigen dichten Filter (Schott Nr. 4) nur möglich infolge der gleichzeitig außerordentlich starken Saugkraft.

Die Anwendung der Apparatur erfolgt naturgemäß zuerst für die qualitative Analyse an Orten, wo die Entnahme von elektrischem Strom für einen Antriebsmotor nicht möglich ist, also auf Expeditionen bei Untersuchungen von Kratergasen, Quellexhalationen, bei Arbeiten im Ballon, Flugzeug u. a. mehr, weiterhin bei technischen Untersuchungen, die mit schnellem Ortswechsel durchgeführt werden müssen, also bei der Nachprüfung von Giftstoffen bei Unglücksfällen, nach Vergasungen bei Schädlingsbekämpfung u. a. mehr. Der Bestimmungsaufsatz kann hierbei unmittelbar auf die Pumpe, wie auch auf einen längeren säurefesten, mehr oder weniger elastischen Schlauch aufgesetzt werden kann. Der Schlauch mit Aufsatz wird sodann möglichst aus einiger Entfernung mit der linken Hand über die Entnahmestelle gehalten, während die rechte die Pumpe bedient. Durch die Beweglichkeit des Bestimmungsaufsatzes, die große Förderkraft, den leichten Gang der Pumpe und ihre Bedienung nur mit einer Hand vermindert sich die Gefahr bei der Entnahme, weil der Untersucher in vielen Fällen weniger nah mit dem vergifteten Stoff oder Geländestück in Berührung kommt, d. h. sich seltener oder kürzer bücken, bzw. darüberneigen muß als mit den bisherigen Apparaturen. Die geringere körperliche Bewegung gestattet naturgemäß außerdem ein flacheres Atmen bei der Betätigung.

Bei der anschließenden Verwendung des Aggregates als Kontrollapparatur zur quantitativen Feststellung der Konzentration vor-

liegender oder verbliebener Stoffe wird der Bestimmungsaufsatz durch ein der Entnahmemenge entsprechendes Waschrohr ersetzt und nach besonderen Vorschriften für die einzelnen Stoffe ähnlich gehandhabt wie bei der qualitativen Analyse. Wegen der geeigneten Aufstellung der Waschrohre im Gelände in Haltekästen, Ringen bzw. an Eisen oder Holzstäben, siehe bei der Besprechung der Apparaturen mit Motorantrieb die kleinste Größenordnung.

Literatur.

1. P. Borinski und H. Murchhauser, Chem. Fabrik 5, 41 (1932); vergl. diese Ztschrft. 92, 34 (1933).
2. H. Cauer, Chem. Klimatologie. Der Balneologe 1, 242 (1934).
3. H. Cauer, Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtehlorgehaltes roher und vergifteter Luft. Folgt in dieser Ztschrft.
4. H. Cauer, Kontrolle und Normung von Inhalatorien auf Grund von Luftanalysen, Ztschrft. f. Kurortwissensch. 2, 309 (1932/33).
5. H. Cauer, Untersuchung über den Jodgehalt der Luft im Hochgebirge, 39. Jahresber. d. Sonnblickvereins (1932).
6. H. Cauer, Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung, Veröffentl. aus d. Gebiete d. Medizinalverwaltung, 39, Heft 6 (1933).
7. L. Schulz, Beiträge zur Kenntnis der Luft-Ionen. Ztschrft. f. ges. Physik. Ther. 45, 143 (1933).
8. Dräger-Schröter-Gerät, Modell 6: Drägerhefte (Periodische Mitteilungen des Drägerwerkes, Lübeck), Nr. 173, 2610 (1934).

Über eine neue Mikro-Wasserstoffelektrode.

Von

J. Löbering.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

[Eingegangen am 12. August 1935.]

Es ist mit verhältnismäßig recht einfachen Mitteln möglich, sich selbst eine Mikro-Wasserstoffelektrode herzustellen, mit der man im Wasserstoffstrom das Potential von weniger als 0,1 ccm Flüssigkeit messen kann. Vergleichende Messungen mit einer genau arbeitenden normalen Wasserstoffelektrode haben Übereinstimmung auf 0,2 Millivolt über den pH-Bereich 1,8–10,5 gegeben. Potentialmessungen an verdünnter Natronlauge ergaben stärker differierende Resultate. Hier stimmten die Werte nur auf 1,6 Millivolt überein. Es ist aber möglich, daß der Unterschied auf nicht genügend vermiedene Kohlensäureabsorption durch die Lauge während der Arbeit zurückzuführen ist.

Die Elektrode besteht aus einem Capillarrohr *a* (Abb. 20) von ungefähr 1 mm lichter Weite und 70 mm Höhe. In der Mitte ist die Capillare zu einer Kugel *b* aufgeblasen und im oberen Drittel ist eine zweite umgebogene Capillare *c* mit einer Kugel *d* angesetzt. In die Capillare *a* wird oben mittels eines gut sitzenden Schliffes die platiniierte Platinelektrode *e* eingeführt. Sie reicht bis ungefähr 1 mm über den Schliff *f*, in den die Spitze der Gaszuführungscapillare *g* eingepaßt ist. Die Öffnung von *g* stellt man sich her, indem man die Capillare zunächst zuschmilzt und dann so lange abschleift, bis ein winziges Loch entsteht, das beim leichten Hineinblasen nur ganz kleine Bläschen aufsteigen läßt.

Den ganzen kleinen Apparat stellt man zur Messung in ein Gefäß mit 0,1 n-KCl-Lösung. Der elektrolytische Stromschluß erfolgt durch den unteren Schliff. Die zweite Capillare *c* muß auch in die Flüssigkeit tauchen, damit der Elektrodenraum gegen die Luft abgeschlossen ist. Zur Messung füllt man die selbstverständlich völlig saubere und trockene Elektrode von *f* aus mit so viel Flüssigkeit, daß gerade das kurze Stück Capillare bis zur Kugel mit der Lösung gefüllt ist.

Dann drückt man die Spitze der Capillare *g* in den Schliff, den man mit einem Gummischwürchen (wie auf der Abbildung) zusammenhalten kann. Die Capillare *g* muß vorher mit Wasserstoff gefüllt worden sein.

Am Hahn kann man die Zufuhr regeln. Bei guter Platinierung ist das Potential schon nach 2 Minuten konstant und ändert sich während zweier Stunden kaum. In das äußere Gefäß taucht man noch den Stromschlüssel der Normalelektrode und ein Thermometer.

Durch den strömenden Wasserstoff wird die Flüssigkeit in die Kugel hinaufgedrückt: sie sinkt sofort wieder in die Capillare zurück. Zähflüssigkeiten bleiben gegebenenfalls in der Kugel hängen, was aber nichts ausmacht, da schon die an der Capillarwand adhärierende Flüssigkeit den Stromschluß gewährleistet.

Die für die Vergleichsmessungen benutzte normale Elektrode verlangt ungefähr 10 ccm Flüssigkeit. Sie ist so eingerichtet, daß man sie zunächst vollständig füllt und dann durch den Wasserstoff 5 ccm Flüssigkeit wieder herausdrückt. Die Platinelektrode taucht jetzt gerade richtig ein und die herausgedrückte Lösung dient als Sperrflüssigkeit

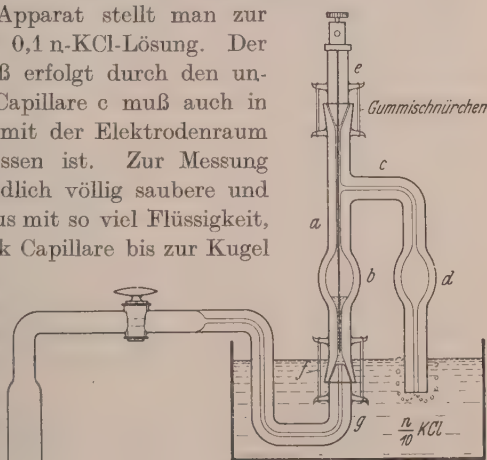


Abb. 20.

gegen die Außenluft. Der Wasserstoffstrom wird durch einen Dreiweghahn geregelt, durch den es außerdem möglich ist, das Rohrstück von der Gaszuleitung bis zum Hahn vor der Messung mit Wasserstoff zu durchspülen. Man hat daher nur den von der zu messenden Flüssigkeit absorbierten Luftsauerstoff zu entfernen. Er kann durch Abnehmen der Elektrode und Umschütteln vom Wasserstoff infolge des katalytisch wirkenden Platins zu Wasser reduziert werden.

Der Wasserstoff wird aus einer Bombe entnommen und in Waschflaschen mit Kalilauge, Permanganat und Pyrogallol vorgewaschen. Dann streicht er durch ein Rohr aus reinem Kupfer, das mit Kupferspänen gefüllt ist und elektrisch auf ungefähr 450° geheizt wird (Kontrolle durch Thermoelement). Kupferrohr ist an Stelle von Glas genommen worden, weil es bei raschem Erhitzen nicht springt. Dazwischen ist noch ein Quecksilberüberdruckventil angebracht, wobei aber die direkte Berührung von Quecksilber mit Wasserstoff vermieden wird. Geringste Mengen Quecksilber stören p_H -Messungen. Vor dem Eintreten in die Elektrode wird der Wasserstoff auf Zimmertemperatur gekühlt. Alle Verbindungen zwischen Kupferrohr-Glas und, so weit Glas-Glas nicht durch Zusammenschmelzen zu vermeiden war, sind ineinandergesteckt, mit Gummi überzogen und mit einem Wassermantel umgeben. Für größte Reinheit des Wasserstoffs ist dadurch Sorge getragen. Das Potential wird mit einem sehr empfindlichen Capillarelektrometer gemessen. Als Kompensationswiderstände werden geeichte Stöpselrheostaten, bezw. Brücken verwendet.

In der folgenden Tabelle sind einige Meßbeispiele angeführt.

Mikroelektrode			Normale Wasserstoffelektrode		
Millivolt	p_H	aufger.	Millivolt	p_H	aufger.
0,38834	1,80448	1,80	0,38806	1,79962	1,80
0,41695	2,29690	2,296	0,41693	2,29654	2,296
0,46573	3,13651	3,14	0,46571	3,13617	3,14
0,46884	3,18998	3,19	0,46876	3,18862	3,19
0,54200	4,44920	4,45	0,54186	4,44682	4,45
0,65060	6,31840	6,32	0,65018	6,31116	6,31
0,72132	7,53564	7,54	0,72128	7,53496	7,54
0,80914	9,04712	9,05	0,80901	9,04483	9,05
0,89862	10,58724	10,59	0,89850	10,58520	10,59
1,0131	12,5577	12,6	1,0099	12,5026	12,5
1,0340	12,9174	12,9	1,0301	12,8503	12,9
1,0946	13,9604	13,96	1,0981	13,9122	13,91

Aus den Werten in dieser Tabelle kann man sehen, daß im Bereich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration $p_H = 1,8 - 10,6$ die Millivolt der

beiden Elektroden auf 0,2 im Durchschnitt übereinstimmen. Das macht beim p_H -Wert eine Differenz in der dritten Stelle aus. Die zweite Stelle kann also als fast sicher angenommen werden. Mit verdünnter Natronlauge sind weniger gute Resultate erhalten worden, was aber wie gesagt auf Kohlensäureabsorption beim Einfüllen zurückzuführen sein kann. Immerhin kann auch hier die Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf $p_H = 0,1$ bestimmt werden.

Es sind noch vergleichende Messungen an schäumenden Ringerlösungen und anderen Substanzen gemacht worden, um zu prüfen, ob sich technische Schwierigkeiten wegen des Schäumens oder der Zähigkeit ergeben. Die Resultate waren befriedigend. Bei zäh fließenden Flüssigkeiten muß man den Strom langsamer einstellen. Es dauert dann natürlich etwas längere Zeit, bis man konstante Werte bekommt.

Bestimmung des Reduktionsvermögens der verunreinigten Luft.

Von

L. W. Winkler, Budapest.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität.

Direktor: Prof. Dr. Tibor Széki.

[Eingegangen am 29. August 1935.]

Bei dem Abkühlen der Luft eines ungenügend gelüfteten Raumes (Wohnzimmer, Schule, Theater usw.) gelangen die in der Luft enthaltenen Verunreinigungen in dem Kondenswasser zur Anhäufung, so daß durch die Bestimmung des Reduktionsvermögens des Kondenswassers auf eine geringere oder erheblichere Verdorbenheit der Luft geschlossen werden kann.

Um das Kondenswasser möglichst einfach zu gewinnen, wird an der Untersuchungsstelle eine 1–2 l fassende weithalsige Flasche mit Eis und Wasser gefüllt und die Flasche in eine Porzellanschale gestellt. Die in der Schale zur Ansammlung gelangende kleine, für gewöhnlich farblose und krystallklare Wassermenge wird dann zur Untersuchung benutzt. In stark besuchten geschlossenen Räumen enthält die warme Luft so reichlich Wasserdampf, daß in $\frac{1}{2}$ Stunde sich in der Schale 2–3 ccm Wasser befinden, also die Bestimmung des Reduktionsvermögens des Kondenswassers ausgeführt werden kann, da man hierzu davon nur 1 ccm benötigt¹⁾. Bei der Untersuchung der freien Luft wird

¹⁾ Bei sehr sorgfältigen Untersuchungen wird man das anfänglich erhaltene Kondenswasser (1–2 ccm) wegschütten und zur Untersuchung nur das weiterhin angesammelte Wasser verwenden.

die Wartezeit auf 2–3 Stunden verlängert, weil man in diesem Fall — da das Kondenswasser nur geringe Mengen reduzierender Stoffe enthält — bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens 5 *ccm* Wasser benutzt¹⁾. Nur ausnahmsweise (bei kalter, wasserdampfarter Luft) wäre man genötigt, in die Kühlflasche außer Eis und Wasser auch Salz zu geben.

Um das Reduktionsvermögen des aus einem geschlossenen Raum erhaltenen Kondenswassers zu bestimmen, fügt man zu 10 *ccm* alkalischer 0.01 n-Permanganatlösung (vergl. weiter unten) genau 1 *ccm* von dem Kondenswasser. Das Zurückmessen des Permanganatüberschusses wird in 24 Stunden auf jodometrischem Weg vorgenommen. Bei der Untersuchung der freien Luft gibt man zu 10 *ccm* Permanganatlösung 5 *ccm* Kondenswasser.

Das Reduktionsvermögen des Kondenswassers, bezw. der untersuchten Luft wird zweckmäßig in Graden angegeben. Man berechnet nämlich, wie viele *ccm* n-Permanganatlösung 1000 *ccm* Kondenswasser verbrauchen, welche Zahl dann gleichzeitig das Reduktionsvermögen der untersuchten Luft bedeuten kann.

Die benötigte alkalische Permanganatlösung wird erhalten, indem man in 1000 *ccm* nahezu 0.01 n-Permanganatlösung 4 g Natriumhydroxyd in Plätzchenform (Merek) löst. Zur Darstellung der genau 0.01 n-Thiosulfatlösung werden 2.48 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in etwa 500 *ccm* destilliertem Wasser, zu welchen man 10 *ccm* durch Überdampfen gereinigten Isobutylalkohol hinzugefügt hat, gelöst und auf 1000 *ccm* verdünnt. Das Nachprüfen der Lösung auf ihre Richtigkeit erübrigt sich. Die mit Butylalkohol versetzte Thiosulfatlösung ändert ihren Titer — praktisch genommen — 1 Jahr lang nicht.²⁾ Wer den Geruch des Butylalkohols nicht verträgt, also von diesem sonst so nützlichen Hilfsmittel abzusehen genötigt ist, muß eine öftere Titerstellung der Thiosulfatlösung mit in Kauf nehmen³⁾.

Die Ausführungsform der Bestimmung, wenn die Luft eines geschlossenen Raumes geprüft werden soll, ist diese: In zwei Erlenmeyerkölbchen von 50 *ccm* werden je 10 *ccm* von der alkalischen Permanganatlösung eingemessen, dann gibt man in das erste Kölbchen 1 *ccm* destilliertes Wasser, in das zweite 1 *ccm* Kondenswasser. Die bedeckten

¹⁾ Bei der Untersuchung der freien Luft ist besonders darauf zu achten, daß man das Kondenswasser an einem geschützten Ort bei Windstille sammelt, damit möglichst kein Staub in das Wasser gelangt. ²⁾ Vergl.

„Die chemische Analyse“ XXIX, L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das Chemische Laboratorium, S. 59 (1931). —

³⁾ Auf 1–2 Monate läßt sich die Thiosulfatlösung auch dadurch haltbar machen, daß man in 1000 *ccm* 0.1 g Mercuricyanid löst. Vergl. L. W. Winkler, Pharm. Zentralhalle 69, 369 (1928); vergl. diese Ztschrft. 79, 369 (1930).

Kölbehen werden bis zum anderen Tag bei Zimmerwärmegrad (also annähernd bei 20°) gehalten¹⁾. Nach 24 Stunden säuert man beide Flüssigkeiten mit 1–2 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (10%ig) an. In der ersten Flüssigkeitsprobe löst man ein kleines Krystallbruchstück Kaliumjodid (also etwa 0,05 *g*) und bestimmt den Verbrauch an 0,01 *n*-Thiosulfatlösung, als Endanzeiger „Stärkelösung“ benutzend. Ganz so wird nachher mit der zweiten angesäuerten Flüssigkeitsprobe verfahren, die, um anwesende Nitrite zu oxydieren, einige Minuten gestanden hatte. Der Unterschied an Meßlösungsverbrauch, mit 10 multipliziert, zeigt das Reduktionsvermögen des Kondenswassers, bezw. der untersuchten Luft in Graden an. Wurde mit 5 *ccm* Kondenswasser gearbeitet (Untersuchung der freien Luft), so wird mit 2 multipliziert.

Die Versuche wurden damit begonnen, daß mit Benutzung der Wasserstrahlpumpe mit Watte geseichte freie Luft stundenlang durch eine etwa 100 *ccm* fassende Waschflasche gesaugt wurde, die in Eis gekühlt war. Die Menge des Kondenswassers betrug etwa 10 *ccm*. Das Reduktionsvermögen betrug bei Verwendung von 5 *ccm* Wasser 1,8°.

Folgende Versuche gelangten mit einer Kühlflasche (vergl. weiter oben) zur Ausführung. Das Sammeln des Kondenswassers erfolgte im Hochsommer, mitten in der Hauptstadt bei Windstille. Vom Wasser wurden 5 *ccm*, von der Permanganatlösung 10 *ccm* genommen; Wartezeit 24 Stunden. Als Reduktionsvermögen wurde gefunden:

1. Schönes Wetter	1,6°
2. „ „	1,8°
3. Bewölkt	2,2°
4. „	1,8°
5. Nach einem Regenschauer	1,6°
6. Einige Tage Regen	1,0°

Bei folgenden Versuchen wurden 1 *ccm* Kondenswasser und 10 *ccm* Permanganatlösung verwendet: es wurde nach Vorschrift (vergl. weiter oben) verfahren. — Die Ergebnisse waren:

Untersuchungsstelle:	Reduktionsvermögen:
1. Im Freien in der Stadt	etwa 2,0°
2. Wohnzimmer	6,3°
3. Rauchzimmer, ungenügend gelüftet, ...	16,6°
4. Prüfungssaal	13,3°
5. Theater	15,5°
6. Kino	18,2°

Während also das Reduktionsvermögen der Stadtluft (bei Verwendung von 1 *ccm* Kondenswasser) im Sommer etwa 2° beträgt, wurden bei der

¹⁾ War die Luft stärker verunreinigt, so verfärbt sich die Permanganatlösung bereits in 1/2 Stunde und zeigt in 24 Stunden dunkelblaue Farbe.

Untersuchung ungenügend gelüfteter Räume viel höhere Zahlen (vergl. weiter oben) erhalten. Das angegebene Verfahren dürfte sich daher bei hygienischen Luftuntersuchungen bewähren.

Es möge aber hervorgehoben werden, daß man vergleichbare Zahlen nur dann erhält, wenn man mit derselben Wassermenge, also entweder mit 5 oder mit 1 *ccm* Wasser arbeitet. In letzterem Fall ist das Oxydationsmittel in viel größerem Überschuß vorhanden, und man findet dementsprechend auch größere Werte, wie folgende Zahlen zeigen; das Reduktionsvermögen (Wartezeit 24 Stunden) betrug nämlich:

Wassermenge 5 <i>ccm</i>	Wassermenge 1 <i>ccm</i>
1,0 ⁰	1,3 ⁰
1,8 ⁰	2,0 ⁰
4,6 ⁰	6,3 ⁰

Die eingehende Prüfung des Verfahrens auf seine Brauchbarkeit möchte der Verfasser den Hygienikern überlassen.

Über eine Möglichkeit, Wismut als basisches Carbonat zu bestimmen.

Von

Friedrich Hecht und Richard Reissner.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 8. Juli 1935.]

Die im letzten Heft¹⁾ veröffentlichte Arbeit bot einige Male Gelegenheit, Wismutnitratlösungen nach der Ammoncarbonatmethode einzustellen. Dabei wurde des Interesses halber der Versuch gemacht, den in einen Sintertiegel filtrierten Niederschlag von basischem Carbonat lufttrocken zu saugen und so zu wägen. Überraschenderweise ergab sich, daß bei Zugrundelegung der Formel $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ i. e. „Bismutylcarbonat“ richtige Resultate für den Gehalt der Wismutlösung erhalten wurden. Wir interessierten uns für diese Erscheinung und fanden in der Literatur einige ältere Angaben über basische Wismutcarbonate mit Krystallwasser. Nach K. Seubert und M. Elten²⁾ entspricht das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz der Zusammensetzung $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Nach J. Lefort³⁾ bildet sich bei der Fällung einer möglichst neutralen Wismutsalzlösung mit NaHCO_3 ein Monohydrat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches bei 100–120⁰ sein Wasser abgibt. Nach L. Vanino und Emilie Zumbusch⁴⁾ soll bei sehr langem Auswaschen mit Wasser hydrolytische

¹⁾ Diese Ztschrft. **103**, 88 (1935). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **4**, 76 (1893). — ³⁾ Compt. rend. **27**, 270 (1848). — ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 3996 (1908); s. a. L. Vanino, Pharm. Zentralhalle **52**, 761 (1911).

Spaltung eintreten und der bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion gewaschene und im Vakuum getrocknete Niederschlag der Zusammensetzung $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ entsprechen. Diese Autoren fällten ferner Wismut-Mannitlösung heiß mit einer konzentrierten Lösung von Ammoncarbonat und wuschen den Niederschlag mit sehr viel Wasser, dann mit Alkohol und Äther aus, worauf sie einen Wismutgehalt von 82,15% statt des theoretisch für $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ zu erwartenden von 81,96% fanden¹⁾.

I. Fällungsvorschrift und Beleganalysen.

Unsere im folgenden beschriebenen Wismutbestimmungen sprechen für eine Zusammensetzung des mit Ammoncarbonat in nicht zu großem Überschuß gefällten basischen Wismutcarbonats entsprechend der Formel $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ohne Krystallwasser.

Zu den Versuchen wurde eine $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung verwendet, welche durch Fällung mit Ammoncarbonat und Verglühen des Niederschlages zu Bi_2O_3 im Sintertiegel gestellt worden war, wobei sich folgende Werte für den Bi_2O_3 -Gehalt ergeben hatten:

30 ccm der Lösung entsprachen . . .	0,0826 ₅ g Bi_2O_3 .
„ „ „ „ „ . . .	0,0826 ₀ „ „ „
„ „ „ „ „ . . .	0,0826 ₅ „ „ „

Im Mittel entsprachen daher 10 ccm einer Menge von 0,0275₅ g Bi_2O_3 .

Fällungsvorschrift: Die Wismutlösung, deren Konzentration zweckmäßig höchstens 0,060 g Bi in 100 ccm beträgt und die nur Nitrat-Ion enthalten darf, wird in der Kälte in möglichst kleinen Portionen mit einer kalten, gesättigten Lösung von Ammoncarbonat in Wasser versetzt, und zwar so lange, bis ein bleibender Niederschlag auftritt, welchen man durch kräftiges Umrühren zum Ausflocken bringt. Man läßt nun ganz kurz absitzen und prüft mit etwas Ammoncarbonatlösung, ob schon alles Wismut als basisches Salz ausgefallen ist. Bei einiger Übung gelingt es auf diese Weise leicht, einen größeren Überschuß an Ammoncarbonat zu vermeiden²⁾. Hierauf wird bei bedecktem Becherglas bis zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Kochen erhalten. Sodann wird noch heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgiebig gewaschen³⁾. Das Trocknen erfolgt durch Luftdurchsaugen in der Apparatur von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig⁴⁾. Die Dauer der Trocknung hängt natürlich

¹⁾ a. a. O. S. 3995. — ²⁾ Ein großer Überschuß könnte eine teilweise Hydrolyse, also eine Verlust an Kohlensäure zur Folge haben. — ³⁾ Entgegen der Beobachtung von L. Vanino und Emilie Zumbusch (a. a. O.) bezüglich des Auswaschens mit Wasser konnten wir feststellen, daß die Verbindung $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ durch heißes Wasser sehr wenig hydrolytisch zersetzbar ist; es mag dies seinen Grund wohl in der ganz andern Art der Abscheidung haben. — ⁴⁾ Diese Ztschrift. 86, 108 (1931).

von der Niederschlagsmenge ab, überschreitet aber im allgemeinen nicht 2—3 Stunden.

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>g</i>	Auswage $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ <i>g</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>g</i>
1	0,0275 ₅	0,0303	0,0276 ₈
2	0,0551	0,0604 ₅	0,0552 ₄
3	0,0826 ₅	0,0905 ₅	0,0827 ₄
4	0,1102	0,1208	0,1104
5	0,1653	0,1811 ₅	0,1655
6	0,2204	0,2417 ₅	0,2209

Die obigen Resultate sind durchweg ein wenig zu hoch, ohne daß jedoch der Rahmen der analytischen Brauchbarkeit überschritten wird (durchschnittlicher Fehler = + 0,2 bis + 0,3% vom Sollbetrag).

Ein zwingender Schluß in bezug auf die wirklich genaue Zusammensetzung des Niederschlages zu $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ läßt sich aus obigen Versuchsergebnissen natürlich nicht ziehen. Es könnte sich immerhin um eine Kompensation handeln. Jedenfalls scheint die Methode durchaus brauchbar zu sein und ist auch in der Ausführung sehr handlich. Um jedoch die Formel $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ besser zu stützen, wurden die Niederschläge aus sämtlichen obigen Bestimmungen gesammelt und hiervon zwei Wismutgehaltsbestimmungen, wie im folgenden beschrieben, durchgeführt.

II. Wismut-Gehaltsbestimmungen des lufttrockenen Niederschlages.

Die gesammelten und homogen gemischten Niederschläge wurden in zwei Portionen in je einen bei etwa 450° konstant geglühten Berliner Porzellantiegel eingewogen. Nun wurde im elektrischen Ofen das basische Carbonat vorsichtig zu Bi_2O_3 verglüht, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur 450° nicht überstieg. Dann wurde gewogen. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle angeführt.

Tabelle.

Nr.	Einwage $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ <i>g</i>	Auswage Bi_2O_3 <i>g</i>	Gehalt an Bi_2O_3 %
1	0,2269 ₅	0,2065 ₅	91,0 ₁
2	0,3202 ₅	0,2914 ₅	91,0 ₁

Der aus der Formel $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ berechnete „theoretische“ Faktor für Bi_2O_3 ist 0,9137, wird also durch obige Gehaltsbestimmung ausreichend bestätigt.

III. Mikrobestimmungen.

Der Erfolg der Makrobestimmungen bewog uns zu dem Versuch, die Methode in die Mikroanalyse zu übertragen, obwohl der nicht sehr günstige Umrechnungsfaktor für Wismut (0,8196) selbstverständlich keine besonders genauen Resultate erwarten ließ.

Die für die Makrobestimmungen verwendete Lösung wurde auf das 5fache verdünnt, so daß sich folgender Gehalt ergab:

1 *ccm* der Mikrolösung entsprach 0,551 *mg* Bi_2O_3 .

Für die Testanalysen wurde die Lösung mit Hilfe einer Mikrobürette, welche in Hundertstel *ccm* eingeteilt war und noch das Abschätzen der Tausendstel *ccm* erlaubte, abgemessen und in einen lufttrocken gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher gebracht. Der Fällungsvorgang entsprach dem Verfahren bei den Makrobestimmungen. Selbstverständlich muß die Ammoncarbonatlösung mittels einer Mikropipette tropfenweise zugesetzt werden. Das Ende der Fällung erkennt man daran, daß nach Umschütteln des Bechers, wobei sich der Niederschlag absetzt, ein neuerlicher Zusatz eines Tropfens Ammoncarbonatlösung keine Nachfällung an basischem Salz mehr hervorruft. Hierauf wird auf einer Heizplatte vorsichtig ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt (rasch abwechselndes Aufsetzen und Wegnehmen des Bechers von der Heizplatte). Sodann wird filtriert und einige Male mit wenig heißem Wasser gewaschen. Der Becher samt Niederschlag wird in der Apparatur nach F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Brantner¹⁾ lufttrocken gesaugt und dann gewogen. Im nachstehenden folgen die Resultate.

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>mg</i>	Auswage $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ <i>mg</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>mg</i>
1	0,551	0,593	0,542
2	1,101	1,198	1,095

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Fällung des Wismuts mit Ammoncarbonat als basisches Carbonat bei Wägung des lufttrockenen Niederschlages und Zugrundelegung der Formel $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ gute makroanalytische und sogar brauchbare mikroanalytische Werte liefert. Die Methode zeichnet sich durch große Einfachheit aus.

¹⁾ Diese Ztschrft. 95, 159 und 160 (1933).

Die Löslichkeit von Niederschlägen in Säuren.

Von

A. K. Babko, Kiew¹⁾.

[Eingegangen am 1. Juli 1935.]

Die Veränderung der Löslichkeit von Niederschlägen in Beziehung zur Konzentration der H^+ -Ionen ist für eine Reihe von Fragen der analytischen Chemie von Interesse. Die Mehrzahl der Niederschläge, die analytisch erhalten werden, besteht aus Salzen schwacher (häufiger noch mehrbasischer) Säuren. Ihre Löslichkeit ist stark von der Konzentration der H^+ -Ionen abhängig. Dadurch führen Berechnungen, die nur auf dem Löslichkeitsprodukt basieren, oft zu falschen Schlüssen, denn die Löslichkeit der Niederschläge kann sich schon stark bei einem p_H -Wert = 7 von dem aus der Gleichung $[K]^n[A]^m = L_{K_nA_m}$ erhaltenen Werte unterscheiden.

Der Frage nach der Löslichkeit der Niederschläge bei verschiedenem p_H -Wert begegnen wir z. B. bei der Berechnung der Trennung der Metalle unter verschiedenen Bedingungen durch H_2S , bei der Trennung von Calcium und Magnesium mit Oxalat, bei den Verhältnissen der argentometrischen Bestimmung von Anionen schwacher Säuren, bei der hydrolytischen Reaktion der Niederschläge usw.

In der Literatur konnten wir keine allgemeine und passende Form der Berechnung finden. I. M. Kolthoff gibt in seiner „Maßanalyse“ nur Hinweise für die Salze einbasischer Säuren bei Vermeidung eines Überschusses des Fällungsmittels. L. Bruner und J. Zawadzki²⁾ nehmen in ihrer bekannten Arbeit über die Löslichkeit von Sulfiden an, daß das Anion S^{2-} sich mit dem H^+ -Ion unmittelbar zu H_2S verbindet. Bei einer so bedeutenden Konzentration der H^+ -Ionen, mit welcher sie arbeiteten und bei einer so schwachen Säure wie H_2S , ist das auch statthaft. Bei einem anderen p_H -Wert und anderen Säuren ist jedoch die Bildung von Ionen saurer Salze zu beachten. In anderen Arbeiten wird auf eine Reihe von Gleichgewichtssystemen hingewiesen, jedoch werden keine allgemein gültigen Berechnungen für den häufigen Fall der gleichzeitigen Wirkung des H^+ -Ions und des Überschusses des Fällungsmittels (Kation oder Anion des Niederschlages) gegeben.

Der Zweck dieser Arbeit ist nun, die Löslichkeit eines Niederschlages in bezug auf seine Abhängigkeit vom p_H -Wert bei gleichzeitiger Wirkung des H^+ -Ions und eines Überschusses des Fällungsmittels zu studieren. Hierbei habe ich hauptsächlich die Salze zweibasischer Säuren berücksichtigt, weil sie in der analytischen Chemie am meisten angewendet werden.

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **65**, 136 (1910).

Die Löslichkeit der Salze zweibasischer Säuren (und beispielsweise zweiwertiger Basen) wird durch eine Reihe von Reaktionen ausgedrückt.



Das H' -Ion verringert die Konzentration des freien Anions A'' und wirkt lösend auf den Niederschlag. Dabei steigt aber die Konzentration des Kations an, was wieder zu einer Verringerung der Löslichkeit des Niederschlages führt. Das Gleichgewicht wird durch die Bezeichnung der Konzentration $[H']$, $[K'']$ und $[A'']$ erklärt, wobei die Ionen H' und K'' in gleicher Weise sich mit dem Anion A'' verbinden. Die Abhängigkeit der Konzentration von A'' von der Konzentration des Kations wird durch das Löslichkeitsprodukt (L_p) des gegebenen Niederschlages ausgedrückt. Komplizierter ist die Abhängigkeit von A'' von der Konzentration des H' -Ions. Gewöhnlich ist uns bei der Entscheidung der Frage nach der Löslichkeit der Niederschläge im Zusammenhang mit dem p_H -Wert bekannt (oder es wird gesucht) die allgemeine Konzentration $[S]$ der Säure, die im Niederschlag vorhanden ist.

Die Verteilung dieser allgemeinen Konzentration zwischen den einzelnen Formen (H_2A , HA' und A'') ist vom p_H -Wert und von der Dissoziationskonstante der Säure abhängig. Daher haben wir:

$$[A''] + [HA'] + [H_2A] = [S] \dots \dots (2)$$

Da die Bedeutung von $[A'']$ im Zusammenhang mit L_p steht, so ersetzen wir in der Gleichung 2 die Bezeichnungen $[HA']$ und $[H_2A]$ durch die entsprechenden Bezeichnungen H' , K_1 und K_2 durch den Ausdruck der Dissoziationskonstante

$$K_1 = \frac{[H'] [HA']}{[H_2A]} \text{ und } K_2 = \frac{[H'] [A'']}{[HA']}$$

Dann ist:

$$[A''] + \frac{[H']}{K_2} [A''] + \frac{[H']^2}{K_1 K_2} [A''] = [S],$$

oder

$$[A''] \cdot \left(1 + \frac{[H']}{K_2} + \frac{[H']^2}{K_1 K_2} \right) = [S] \dots \dots (3)$$

Analog ergibt sich für dreibasische Säuren:

$$[A'''] \left(1 + \frac{[H']}{K_3} + \frac{[H']^2}{K_2 K_3} + \frac{[H']^3}{K_1 K_2 K_3} \right) = [S].$$

Angenommen nach Gleichung 3:

$$\left(1 + \frac{[H']}{K_2} + \frac{[H']^2}{K_1 K_2} \right) = q \dots \dots (4)$$

Dabei erhalten wir:

$$q [A''] = [S] \dots \dots (5)$$

Der Koeffizient q , eine Größe, welche für die gegebene Säure (d. h. bei bekannten Größen K_1 und K_2) nur vom p_H -Wert abhängt, zeigt, welcher Teil der allgemeinen Säurekonzentration das freie Anion A'' anzeigt. Aus den Darlegungen (der Gleichungen 2, 3 und 4) ist zu ersehen, daß die Größe q die Konzentration aller Säuren darstellt, wenn man die Konzentration A'' als 1 annimmt.

Die Gleichung 5 und das Löslichkeitsprodukt stellen ein System von Gleichungen dar, aus welchem sich bequem die Löslichkeit der Niederschläge in Säuren unter verschiedenen Bedingungen errechnen läßt.

Nimmt man als Beispiel den Niederschlag — das Salz einer zweibasischen Säure mit zweiwertigem Kation — so erhält man:

$$q [A''] = [S] \text{ und } [K''] \cdot [A''] = L,$$

woraus sich ergibt: $[S] [K''] = q L$ (6)

Aus dieser Gleichung (die dem Produkt der Löslichkeit ähnlich ist) finden wir die Löslichkeit für verschiedene Bedingungen, die wir in der Praxis antreffen.

I. Die Löslichkeit eines Niederschlages in einer Säure bei Abwesenheit eines Überschusses eines Kations oder Anions. In diesem Fall ist die Menge des gelösten Kations äquivalent der gesamten Menge des Anions, d. h. aus Gleichung 1 und 2 $[K''] = [S]$.

Aus dieser Größe läßt sich auch die Löslichkeit ermessen.

Aus Gleichung 6 haben wir:

$$\text{Löslichkeit} = [K''] = [S] = \sqrt{q \cdot L}.$$

II. Die Löslichkeit eines Niederschlages in einer Säure bei einem Überschuß des Fällungs-Anions. Dieser sehr häufige Fall tritt ein, wenn das Kation des Niederschlages durch einen Überschuß einer schwachen als Fällungsmittel dienenden Säure oder ihres Salzes in den Niederschlag gelangt. In diesem Fall läßt sich die Löslichkeit des Niederschlages aus der Größe der Konzentration des Kations ermessen. Aus Gleichung 6 haben wir für diesen Fall: $\text{Löslichkeit} = [K''] = \frac{L}{[S]} q$, wo $[S]$ = die Konzentration des im Überschuß zugegebenen Fällungsmittels ist und die Größe q aus dem gegebenen p_H -Wert sich errechnet.

III. Die Löslichkeit eines Niederschlages in einer Säure bei einem Überschuß des Kations. Solchen Fällen begegnen wir z. B. bei einer Fällung der argentometrischen Anionen, der schwachen Säuren (z. B. PO_4''') und anderer mehr. Hier ermißt man augenscheinlich die Löslichkeit des Niederschlages aus der allgemeinen Säurekonzentration, d. h.

$[H_2A] - [HA'] - [A''] = [S]$, daher ist: $\text{Löslichkeit } [S] = \frac{L}{[K'']} q$. Um

die Löslichkeit auszurechnen, müssen wir die Konzentration des im Überschuß zugegebenen Kations $[K'']$ und den p_H -Wert kennen, aus welchem wir q berechnen.

Auf diese Weise vereinfacht die Anwendung der Größe q bei allen Gleichungen die Berechnung sehr. Die Berechnung der Größe q selbst läßt sich in vielen Fällen dadurch vereinfachen, daß man sich durch eine gebogene Linie veranschaulicht, welche die Verteilung einer mehrbasischen Säure in ihren verschiedenen Formen nach N. Bjerrum¹⁾ darstellt. Die Größe q charakterisiert, wie oben gesagt wurde, die Verteilung der verschiedenen Formen der gelösten Säure. Es ist klar, daß bei höheren p_H -Werten der größere Teil der Säure sich als freies Anion vorfindet. So wird bei $[H'] < 0,1 K_2$, d. h. bei $p_H > p_{K_2} + 1$ die Größe q etwa 1 bis 1,1 betragen. Man kann also dabei ohne großen Fehler die Größe $q = 1$ setzen, und zwar bei solchem p_H -Wert, daß die Löslichkeit direkt aus L_p ohne Berücksichtigung des Einflusses der H^+ -Ionen berechnet werden kann.

Bei mittlerem Säuregehalt befindet sich der größere Teil der Säure in der Form HA' . Die Beziehungen zwischen $[H_2A]$ und $[HA']$ finden wir aus K_1

$$\frac{[H_2A]}{[HA']} = \frac{[H']}{K_1}$$

Daher wird bei $p_H = p_{K_1} + 1$ die Konzentration der freien Säure nicht mehr als 0,1 der Konzentration von $[HA']$ betragen; man braucht daher bei der Gleichung 4 das letzte Glied nicht zu beachten. Bei einem weiteren Beispiel, bei $p_H = p_{K_1} - 1$ kann man annehmen, daß praktisch die gesamte Säure sich als Molekül H_2A vorfindet, wie es auch L. Bruner und J. Zawadzki (siehe oben) annehmen.

Im allgemeinen ist es bequemer, die Größe q graphisch zu finden, wozu die Gleichung 4 in folgender Weise geändert werden kann:

$$K_2(q - 1) = \frac{[H']^2}{K_1} + [H']$$

Auf dieser Grundlage ist auch das folgende Nomogramm (Abb. 21, S. 194) zusammengestellt, bei welchem die Berechnung nach dem Schema

$$p_H \longrightarrow p_{K_1} \longrightarrow p_{K_2} \longrightarrow \log q$$

aufgestellt ist. Nach diesem Nomogramm läßt sich schnell und mit genügender Genauigkeit die Größe q für verschiedene Säuren, d. h. bei verschiedenen Größen von K_1 und K_2 , sowie bei verschiedenen p_H Werten finden.

Die oben angeführte Berechnungsmethode ist an mehreren Oxalaten nachgeprüft worden. Dieselben wurden als Salze einer verhältnismäßig starken zweibasischen Säure gewählt, mit welcher sowohl die verschiedenen Glieder der Gleichungen leichter verglichen werden konnten, als auch aus anderen Gründen. Hauptsächlich wurden die Niederschläge von Barium- und Calcium-Oxalaten studiert. Die Löslichkeit derselben wurde sowohl gravimetrisch, als auch maßanalytisch bestimmt, während dabei der p_H -Wert elektrometrisch gemessen wurde. Zur Berechnung der Größe q wurde ein vergrößertes Nomogramm nach Abb. 21 (S. 194) benutzt,

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem., 106, 219 (1923).

wobei hinzugefügt werden muß, daß die Daten für die Dissoziationskonstante der Oxalsäure nach verschiedenen Autoren¹⁾ angewendet wurden.

Die Berechnungen, die auf Grund der verschiedenen Konstanten ausgeführt wurden, zeigen oft untereinander größere Abweichungen, als zwischen den einzelnen Berechnungen und den Versuchen. Ein Vergleich einer Reihe der gegebenen Daten und der experimentellen Versuche über die Löslichkeit von Bariumoxalat zeigt die Abb. 22, S. 195.

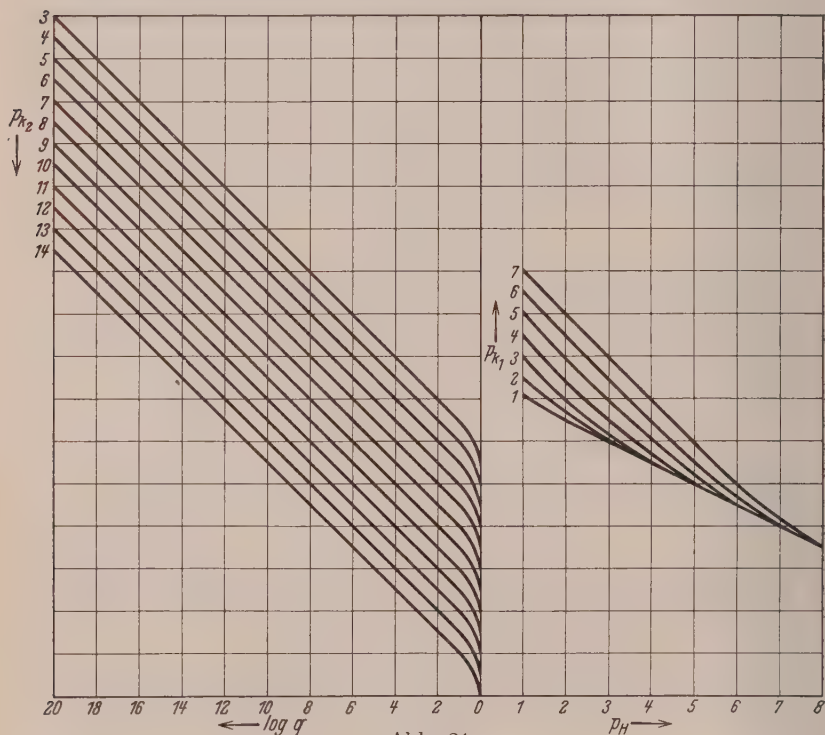


Abb. 21.

Die gebogene Linie I gibt die theoretische Löslichkeit von Bariumoxalat (in Mol. im l) bei angenommenen $L_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,7 \cdot 10^{-7}$ und der Dissoziationskonstante von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nach I. M. Kolthoff²⁾, $K_1 = 3,8 \cdot 10^{-2}$ (Chandler) und $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ (Kolthoff). Die Versuchsergebnisse sind durch Punkte angegeben. Ebenso verhält es sich bei der gebogenen Linie II für CaC_2O_4 , für das $L_p = 2 \cdot 10^{-9}$ angenommen wurde. Zum Vergleich zeigt bei der Linie I die punktierte Linie die Ausrechnung der Dissoziationskonstante nach Wilpol ($K_1 = 5,7 \cdot 10^{-2}$ und $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$).

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. — ²⁾ Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl. (1926).

Wie ersichtlich, zeigen die nach Kolthoff gegebenen Konstanten geringere Abweichungen von den Versuchsergebnissen. Aus den gebogenen Linien ist zu ersehen, daß im allgemeinen die Löslichkeit der Niederschläge mit den berechneten Werten in zufriedenstellender Weise zusammenfällt. Aus den Abweichungen, die bei geringem p_H -Wert entstehen, kann man annehmen, daß K_1 einen etwas größeren Wert darstellt, als er von Chandler angegeben wird. Weiter folgt eine Reihe von Versuchen über die Bestimmung der Löslichkeit von Bariumoxalat und Calciumoxalat in Säuren bei einem Überschuß des entsprechenden Kations oder des Oxalats. Als Beispiel führe ich die Löslichkeitsdaten für Bariumoxalat an.

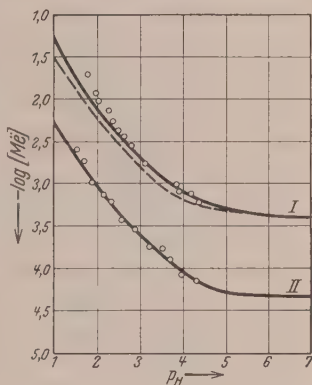


Abb. 22.

Tabelle.
Löslichkeit von BaC_2O_4 in Säuren bei einem Überschuß
von $Na_2C_2O_4$.

Allgemeine Konzentration der Oxalsäure $\log [S]$	pH	Löslichkeit des Niederschlags $\log [Ba^{++}]$	
		gefunden	berechnet
2,3	4,1	3,80	3,95
2,3	3,9	3,77	3,84
2,3	3,7	3,55	3,70
2,15	2,3	2,47	2,60
2,0	2,0	2,26	2,35
1,78	1,7	1,93	2,04

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, fällt die Löslichkeit von BaC_2O_4 in Säuren bei einem Überschuß von Oxalat im allgemeinen mit den aus den angegebenen Gleichungen errechneten Werten zusammen. Dasselbe wurde für CaC_2O_4 bei einem Überschuß von Oxalat gefunden.

Dagegen zeigt bei einem Überschuß des Kations (Ca^{++} , Ba^{++}) die Löslichkeit von CaC_2O_4 und BaC_2O_4 in Säuren so bedeutende Abweichungen, daß sie nicht durch Versuchsfehler erklärt werden können, denn die Versuche ergaben eine viel größere Löslichkeit als die berechnete. Den Ursachen dieser Abweichungen wird noch genauer nachgeforscht werden.

Schlußfolgerungen.

1. Es wird eine allgemeine Formel zur Berechnung der Löslichkeit von Niederschlägen in Säuren sowohl bei Abwesenheit als auch in Gegen-

wart eines Überschusses des Fällungsmittels (Kations oder Anions) gegeben. Dazu ist die Anwendung des Koeffizienten $q = \frac{[S]}{[A'']}$ geeignet, welcher Anteil der allgemeinen Säurekonzentration $[S]$ als freies Anion vorhanden ist. Der Wert q hängt vom $[H']$ -Ion und der Dissoziationskonstante der Säure ab. Für zweibasische Säure ist

$$q = 1 + \frac{[H']}{K_2} + \frac{[H']^2}{K_1 K_2}.$$

Man findet q für verschiedene Säuren bei verschiedenen p_H -Werten nach dem beigegebenen Nomogramm.

2. Für Niederschläge zweibasischer Säuren mit zweiwertigem Kation (dem häufig in der Analyse vorkommenden Fall) ergibt sich die Berechnung aus der Gleichung: $[S] [K''] = q \cdot L$.

3. Die Anwendbarkeit der Berechnung wurde an Niederschlägen von BaC_2O_4 und CaC_2O_4 nachgeprüft, wobei die Löslichkeit der Niederschläge sowohl in reiner Säure als auch in Säure bei einem Überschuß von Oxalat gute Werte gab, während die Löslichkeit in Säure bei einem Überschuß des Kations höhere Werte zeigte als die errechneten.

Über die colorimetrische Bestimmung von Titan in Gegenwart von Bromverbindungen.

Von

G. P. Lutschinsky und Antonina Iwanowna Lichatschewa.

[Eingegangen am 29. Juli 1935.]

Das colorimetrische Verfahren von A. Weller¹⁾ ist eine der exaktesten und bequemsten Methoden zur Bestimmung geringer Mengen von Titan. Es beruht bekanntlich darauf, daß Titansäurelösungen mit Wasserstoff-superoxyd intensive Gelbfärbung geben (infolge der Entstehung von Verbindungen des sechswertigen Titans). In Gegenwart von Brom oder Bromiden wird aber die Färbung der mit Wasserstoffsuperoxyd (in Gegenwart von Säuren) versetzten Lösung nicht nur durch das sechswertige Titan, sondern auch durch das freie Brom bedingt sein.

Die Intensität der Färbung einer solchen Lösung wird also nicht als ein Maßstab des Titangehaltes dieser Lösung dienen können. Dieser Übelstand läßt sich vermeiden durch Entfernung des freien Broms mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels. Wir wählten als solches Chloroform, weil die Titansäure (die gefärbte Verbindung des sechswertigen Titans) aus der wäßrigen Schicht nicht in die Chloroformschicht übergeht.

Der Verteilungskoeffizient des Broms in Chloroform und Wasser ist 30. Das im Wasser gelöste Brom gibt bei einem Gehalt von 0,05%

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 25, 92 (1882); vergl. diese Ztschrift. **23**, 410 (1884).

in der Lösung praktisch keine Färbung des Wassers mehr (stört also die Bestimmung des Titans nicht). Bei einem Bromgehalt der zu untersuchenden Lösung bis zu 1,5% ist daher eine einzige Extraktion mit dem gleichen Volumen Chloroform genügend. Bei höheren Bromkonzentrationen ist eine zweimalige Extraktion notwendig.

Da der Verteilungskoeffizient des Broms in Chloroform und Wasser in Gegenwart von Bromiden sich ändert, der Bromgehalt der Wasserschicht infolgedessen stark abnimmt, ist es erforderlich, alles Bromid zu freiem Brom zu oxydieren. Man erreicht dies durch Anwendung eines viel größeren Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd als gewöhnlich, durch starkes Ansäuern und durch längere Einwirkung des Reagens bis zur Abscheidung von Brom.

Die Löslichkeit des Chloroforms im Wasser erreicht 0,8%, während die Löslichkeit des Wassers im Chloroform nur 0,1% beträgt. Nach der Extraktion wird deswegen das Volumen der zu colorimetrierenden Flüssigkeit um 0,7% größer sein. Dieser Umstand muß bei der darauf folgenden Berechnung berücksichtigt werden.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Die zu colorimetrierende Lösung muß so vorbereitet werden, daß sie höchstens 0,2% Titan, 1% Brom und mindestens 10% Schwefelsäure enthält. 25 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm Schwefelsäure versetzt, die 5% Wasserstoffsuperoxyd enthält. Es ist wichtig, daß die zu untersuchende Lösung und das Reagens den gleichen Gehalt an Schwefelsäure aufweisen, da sonst beim Vermischen der abgemessenen Mengen eine Veränderung des Volumens erfolgt. Man kann auch die zu untersuchende Lösung in einen Meßkolben eingießen und bis zur Marke mit der Reagenslösung versetzen. Nach der Durchmischung wird das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehengelassen, daraufhin in einen trocknen Scheidetrichter übergeführt und in diesem mit 50 ccm Chloroform während $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt. Nach dem Abstehen der Flüssigkeiten wird die das ganze Brom enthaltende Chloroformschicht abgetrennt und die Extraktion wird, wenn nötig, noch einmal wiederholt. Die Intensität der Färbung der Wasserschicht wird dann im Colorimeter mit der Färbungsintensität der Standardlösung verglichen.

Die Berechnung des Titangehaltes erfolgt nach der Formel:

$$X = \frac{h_0 \cdot A \cdot 50,4}{h_1 \cdot 1000}$$

in der h_0 — die Höhe der Säule der Standardlösung, h_1 — die Höhe der Säule der zu untersuchenden Lösung, A — den Titangehalt im Liter der Standardlösung, 50,4 — das Volumen der zu colorimetrierenden Flüssigkeit bedeutet, das infolge der Auflösung von Chloroform vergrößert ist.

Wir konnten nach dieser Methode eine große Anzahl von Titanbestimmungen in Gegenwart von freiem Brom und von Bromiden ausführen, wobei die Resultate stets sehr zuverlässig waren.

Beleganalysen.

Ein- gewogen TiCl_4 <i>g</i>	Ein- gewogen freies Brom <i>g</i>	Ein- gewogen KBr <i>g</i>	A <i>g</i>	$\frac{h_0}{h_1}$	Gefunden Ti <i>g</i>	Aus dem Ti-Gehalt berechnet TiCl_4 <i>g</i>
0,04378	0,00283	0,22	2,5002	0,348	0,01106	0,04381
0,1755	0,0467	0,22	2,5002	1,393	0,04431	0,1755

Beiträge zur mikrochemischen Spektralanalyse im Hochfrequenzfunken.

Von

A. Schleicher und N. Brecht-Bergen.

Erklärung zu unserer gleichnamigen Arbeit¹⁾.

[Eingegangen am 25. Oktober 1935.]

Zufolge einer Diskussion mit Herrn Wa. Gerlach, München, und zur Vermeidung von Irrtümern stellen wir fest, daß wir es für den Zweck des Verdampfens von Niederschlägen und Lösungsrückständen sulfidischer und oxydischer Natur auf Filtern als vorteilhaft gefunden haben, diese nicht wie Organteile und ähnliches durch Befeuchten mit NaNO_3 -Lösung zu verbrennen, sondern auf dem Filter zu lösen, in Gelatine zu betten und alsdann in der Funkenstrecke wie von uns angegeben zu verdampfen.

Für Lösungen als solche kommt das von uns gewählte Verfahren selbstverständlich nicht in Betracht.

Die Verwendung einer Goldfolie in der Hochfrequenzfunkenstrecke unterliegt den von uns angegebenen Einschränkungen.

Daß ein ruhig brennender Funke die Verwendung einer kleineren Spaltbreite erlaubt, ist ein physikalischer Irrtum unsererseits.

Die Verwendung einer 2 mm starken Glasplatte an Stelle einer 0,5 mm, wie sie Wa. Gerlach²⁾ vorschreibt, erfolgte deshalb, weil diese bei der von uns gewählten Dimensionierung der Hochfrequenz durchgeschlagen wurde.

Wir stellen mit Befriedigung fest, daß die von uns gewählte Fixierung von Niederschlägen auf Filtern durch Gelatine auch nach den Erfahrungen von Wa. Gerlach die Empfindlichkeit der Analyse erhöht.

Bei Gegenwart von viel Fe ist der Be-Nachweis deshalb in Frage gestellt, weil der „Spektrograph für Chemiker“ von Zeiss Be 2348,6 von Fe 2348,3 und 2348,8 nicht scharf trennt. Be 3130,4 fällt in das Gebiet der Untergrundschwärzung durch Banden der Hochfrequenzanregung. Diese erlauben Be nur bis zu 10 γ nachzuweisen.

¹⁾ Diese Ztschrft. **101**, 321 (1935). — ²⁾ Walter Gerlach und Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 11 (1933).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann.

Potentiometrie. *Apparatives und Meßtechnik.* In Fortführung früherer Arbeiten über bimetallische Elektroden bei Fällungstitrations¹⁾ berichten J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu²⁾ über die Eignung des Elektrodenpaares: Platin-Nickel bei Oxydationsreaktionen. Die Untersuchungen ergaben, daß die Platin-Nickel-Elektrode nicht nur, wie schon früher festgestellt, für Fällungstitrations, sondern auch für oxydimetrische Analysen bestens geeignet und dem System Platin-Kalomel überlegen ist. Die Empfindlichkeit des Systems Platin-Nickel am Ausgleich und die Beständigkeit der EMK erweisen sich als durchaus befriedigend.

J. Pieper³⁾ veröffentlicht Ergebnisse über die Verwendbarkeit verschiedener Antimonelektroden bei Säure-Lauge-Titrations [unter Benutzung des Triodometers nach U. Ehrhardt⁴⁾]. Die Arbeit enthält Zahlenmaterial, aus dem die Brauchbarkeit der genannten Elektronenröhren-Apparatur hervorgeht. Daß bei der Besprechung der NaOH-HCl-Titration ohne deutlichen Hinweis auf einen Carbonatgehalt der verwendeten Lauge durchweg von zwei Potentialsprüngen die Rede ist, von denen der Verfasser den ersten die „Neutralisierung aller OH⁻-Ionen“, den zweiten „das erstmalige Auftreten eines geringen H⁺-Ionen-Überschusses“ anzeigen läßt, dürfte einem mit dem Stoff nicht ganz vertrauten Leser das Verständnis erschweren. Die zahlreichen Versuche lassen im übrigen erkennen, daß mit Elektroden aus massivem Antimon brauchbarere Ergebnisse erzielt wurden als mit solchen aus verantimontem Material oder mit blankem Platin, das zum Vergleich ebenfalls auf seine Brauchbarkeit geprüft wurde. Die Vorbehandlung der Elektroden spielt eine wesentliche Rolle. Besonders vorteilhaft erscheint eine Ätzung des Antimons mit heißer Salpetersäure. Zusätzliches Antimontrioxyd übt keinen besonderen Einfluß aus.

Die gleiche Arbeit enthält noch Meßergebnisse von oxydimetrischen und Fällungstitrations, die ebenfalls mit dem Triodometer ausgeführt wurden. Als Titrierelektrode dient hier, wie üblich, ein Platindraht, bzw. ein Silberblech. Auch bei diesen Bestimmungen, die argentometrische Jodidtitration ausgenommen, wurden ein befriedigender Potentialgang und brauchbare Analysenwerte gefunden. Hinsichtlich der vielen Einzelheiten, die über die untersuchten Titrations mitgeteilt werden, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Eine neue Ausführung eines KCl-Hebers für elektrometrische Messungen beschreiben G. W. Irving und N. R. Smith⁵⁾.

¹⁾ Diese Ztschrft. 85, 120 (1931). — ²⁾ Bull. Chim. pura apl. Soc. romăna Stiinte 35, 85 (1932). — ³⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. 40, 793 (1934). — ⁴⁾ Chem. Fabrik 2, 443 (1929); vergl. diese Ztschrft. 80, 212 (1930). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 480 (1934).

Er besteht aus einem U-Rohr aus Pyrexglas, in dessen beide Schenkelenden Glasstäbe so eingeschliffen sind, daß ihre Spitzen noch etwas über das Heberrohr herausragen. Das horizontale Stück des U-Rohrs trägt außerdem zum Füllen des Apparats einen tubulierten Kugelsatz. Zum Gebrauch hat man bei gefülltem Heber nur die Glasspitzen vorsichtig so weit zu lüften, daß eine Flüssigkeitshaut zwischen den Schliffen hindurchtritt, und die letzteren dann wieder fest einzudrücken. Dieser einfache Handgriff zur Instandsetzung des Hebers genügt für eine ganze Reihe von Messungen. Die Verfasser heben die gute Reproduzierbarkeit der Potentialwerte und die Vermeidung jeglicher Diffusionserscheinungen hervor. Ein Herausrutschen der Glasspitzen ist selbst beim Rühren der Flüssigkeit nicht zu befürchten.

Eine Fehlerquelle bei acidimetrischen Titrationen in nichtwäßriger Lösung haben L. A. Wooten und A. E. Ruehle¹⁾ untersucht. Titriert man eine butyl- oder amylalkoholische Säurelösung mit Alkali im gleichen Lösungsmittel, so tritt in manchen Fällen ein anormaler zweiter Potentialsprung auf, in anderen eine Verschiebung des Titrationsendpunktes im Sinne zu hohen Alkaliverbrauchs. Auf Grund einer systematischen Prüfung dieser Erscheinungen erbringen die Verfasser den Beweis, daß die Ursache der Unregelmäßigkeiten in der Alkalilösung zu suchen ist. Die Störungen treten um so stärker in Erscheinung, je älter die Alkalilösung oder je weniger rein das verwendete Lösungsmittel ist. Eine mit frisch destilliertem Alkohol angesetzte Alkalilösung verhält sich normal; sie zeigt aber, in Berührung mit Luft oder Sauerstoff aufbewahrt, bereits nach 24 Stunden die eingangs erwähnten Anomalien. Hieraus und aus dem Bild des Potentialganges bei einer solchen „gestörten“ Titration kann geschlossen werden, daß die Unregelmäßigkeiten durch die Anwesenheit des Salzes einer schwachen Säure hervorgerufen werden, die sich durch Oxydation des Alkohols oder eines in ihm als Verunreinigung enthaltenen Aldehyds gebildet hat. Zur Prüfung der Alkalireagenslösung auf ihre Brauchbarkeit empfehlen die Verfasser eine Kontrolltitration von Pikrinsäure. Nicht einwandfreie Alkalilösungen lassen sich hierbei in jedem Fall an einem zweiten Potentialsprung erkennen.

Analysenverfahren. Über die direkte potentiometrische Bestimmung des Broms und der Bromate mittels Thio-sulfats berichten R. Cernatescu und R. Ralea²⁾. Als Indikator-elektrode dient den Verfassern ein sorgfältig mit Chrom-Schwefelsäure gereinigter Platindraht, als Vergleichselektrode wird die 0,1 n-KCl-Kalomelektrode verwendet, die durch einen mit gesättigter KCl-Lösung gefüllten Heber mit dem Titrationsgefäß in Verbindung steht. Zur Ausführung einer Bromatbestimmung wird der Titrierbecher mit 1–2 g festem Kaliumbromid beschickt; darauf wird die zu titrierende Lösung eingefüllt, dann das Brom durch Zugabe von 10 ccm 2 n-Salzsäure in Freiheit gesetzt (2–3 Tropfen Ammonmolybdatlösung beschleunigen die

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 449 (1934). — ²⁾ Ann. scient. Univ. Jassy **20**, 118 (1934).

Reaktion katalytisch!) und mit Thiosulfat titriert. Zu Beginn der Titration darf die Lösung nur gelinde gerührt werden, um ein Entweichen des Broms zu vermeiden: in der Nähe des Ausgleichs ist kräftiges Rühren zu empfehlen, um eine rasche Potentialeinstellung zu erzielen. Der Potentialsprung ist sehr steil; er gestattet nicht nur die Bestimmung analysenüblicher Makromengen mit einer Unsicherheit von nur wenigen $\frac{0}{100}$, sondern ermöglichte es den Verfassern sogar, unter Verwendung von 0,001 m-Thiosulfatlösung Bromatmengen von 70 γ mit einem Fehler von nur 4 $\frac{0}{100}$ zu titrieren. Das Verfahren kann hiernach ohne weiteres auch als Mikroverfahren dienen.

In einer sehr eingehenden Untersuchung verfolgt Sh. Saito¹⁾ mit Hilfe potentiometrischer Messungen die Reaktion zwischen Kaliumferrocyanid und Zinksulfat. Der Verfasser findet beim Titrieren von Ferrocyanid mit Zinksalz den Potentialsprung stets an der Stelle, an der die Reaktionspartner (Feoc:Zn) im Verhältnis 2:3 vorhanden sind, entsprechend einer Verbindung $\text{MeI}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (im folgenden kurz Verbindung A genannt). Wird jedoch umgekehrt Zink mit Ferrocyanid titriert, so entsteht in bestimmten Fällen zunächst ein Potentialsprung bei dem Verhältnis 1:2, der Verbindung $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Verbindung B) entsprechend. Die Potentialeinstellungen nach diesem Sprung sind jedoch nicht konstant; mit zunehmender Wartezeit erfolgt ein Rückgang, der den „B-Sprung“ mehr und mehr verwischt und dafür den später auftretenden „A-Sprung“ stärker hervortreten läßt. Der Verfasser schließt aus seinem sehr umfangreichen Versuchsmaterial, daß sich hier stets zuerst die instabile Verbindung B bildet, die sich dann ihrerseits, je nach den Versuchsbedingungen verschieden schnell, in die stabilere Verbindung A umwandelt. Die Umwandlung wird beschleunigt durch steigende Mengen Salz- oder Schwefelsäure, verlangsamt dagegen mit wachsender Essigsäurekonzentration. Für die praktische Analyse ergibt sich: Man macht die Zinklösung (zweckmäßig etwa 1 mmol in 200 ccm Volumen) entweder 1–2 n an Essigsäure und liest die Potentialwerte gleich nach Reagenszugabe ab; man findet dann den Potentialsprung bei dem Molarverhältnis 1:2. Oder besser: man arbeitet in 1–2 n-HCl- oder H_2SO_4 -Lösung, in der die Umwandlung von B in A so rasch vor sich geht, daß auch bei sofortiger Ablesung nur ein Potentialsprung, und zwar nunmehr bei dem Verhältnis 2:3 erkennbar ist.

Über die Möglichkeit, Kupfer und Silber mittels Vanadylsulfats zu bestimmen, berichten C. del Fresno und E. Mairlot²⁾, womit sie eine Reihe von früheren Arbeiten über die Verwendung dieses Reagens in der potentiometrischen Analyse fortsetzen. Allen diesen Verfahren gemeinsam ist eine stark alkalische Analysenlösung (etwa 10–20 $\frac{0}{100}$ ig an Alkali), die man im verschlossenen Kolben unter Durchleiten eines Stickstoffstromes titriert, um die Oxydation des in alkalischem Medium sehr empfindlichen 4wertigen Vanadins durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Es erübrigt sich dafür überdies

¹⁾ Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **24**, 226 (1934). — ²⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 280 (1934).

ein Sauerstoffschutz des Büretteninhalts (saure Vanadylsulfatlösung), wie er für andere Reduktionsverfahren, z. B. mittels CrII-, TiIII-, SnII-, FeII-Lösungen erforderlich ist. Bei der Titration von Silber verwendet man ammoniakalische, bei der Bestimmung von Kupfer ammoniakalische oder gleichzeitig Ammoniak und Natronlauge enthaltende Lösung. Man findet bei der Silbertitration einen Potentialsprung, dem Übergang Ag^+ in Ag entsprechend, bei Kupfer zwei Sprünge nach der Reduktion zu CuI und zu Cu, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ag und Cu alle drei Potentialsprünge. Die Titration soll bei 50° erfolgen. Die Verfasser finden, daß die Analysengenauigkeit mit zunehmendem NaOH-Gehalt wächst, während sie durch steigende Ammoniakmengen ungünstig beeinflußt wird.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Nickels mit Kaliumcyanid unter Verwendung der Chinhydronelektrode haben B. K. Chatterjea und J. B. Iha¹⁾ ausgearbeitet. Bei der Titration reiner Nickelsalze finden die Verfasser einen Potentialsprung an der Stelle $\text{Ni}(\text{CN})_2$ (einem p_{H} -Wert zwischen 7 und 8 entsprechend). Die Konzentration der Analysenlösung soll etwa 100–340 mg Ni/25 ccm betragen. Als Chinhydronelektrode wird ein in Pyrexglas eingeschmolzener Platin draht verwendet. Die Verfasser betonen die Notwendigkeit einer sorgfältigen Isolierung aller Verbindungsdrähte und halten ein sehr empfindliches Galvanometer für erforderlich.

A. Ringbom²⁾ versucht die Titration einer Reihe von zweiwertigen Anionen mit Bleinitrat unter Verwendung der gut ansprechenden $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Elektrode. Die Titration von SO_4^{--} läßt sich in 0,05 m-Lösungen und bei mäßigem Neutralsalzgehalt gut durchführen. Durch einen höheren Salzgehalt, ebenso durch verdünntere Lösungen, wird der Potentialsprung verschlechtert. Für die Bestimmung von WO_4^{--} und MoO_4^{--} gilt hinsichtlich der Titrierbarkeit und der Neutralsalzmengen das gleiche. CO_3^{--} läßt sich kalt wegen der Bildung basischer Bleisalze nicht titrieren, wohl aber in der Hitze. Bei der Titration von SO_3^{--} ist zu beachten, daß die Wasserstoff-Ionenkonzentration den Wert von 10^{-6} nicht überschreiten darf. Oxalate lassen sich ebenfalls bestimmen, nicht dagegen Chromate wegen der Reaktion zwischen dem CrO_4^{--} - und dem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ -Ion. Voraussetzung für die Bestimmbarkeit überhaupt ist ein hinreichend kleines Löslichkeitsprodukt des entstehenden Bleisalzes. Die Arbeit enthält neben dem experimentellen Teil eine Reihe von theoretischen Erörterungen.

Bei der Neutralisierung saurer Metallsalzlösungen und dem Versuch der alkalimetrischen Bestimmung des Metalls macht sich der Einfluß des Anions öfters störend bemerkbar, da das Metallhydroxyd kaum jemals ganz frei davon erhalten wird. E. Hayek³⁾ diskutiert die Bedingungen, unter denen man im Gegensatz zu den basischen Zwischenverbindungen undefinierter Zusammensetzung zu

¹⁾ Journ. Indian chem. Soc. **10**, 727 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1960 (1934). — ²⁾ Acta Acad. Aboensis math. et phys. **8**, Nr. 5 (1934).

— ³⁾ Monatsh. f. Chem. **65**, 233 (1935).

definierten Fällungsprodukten gelangt; es ergibt sich hieraus in manchen Fällen auch die Möglichkeit einer einwandfreien alkalimetrischen Bestimmung. Die Arbeit stützt sich auf den in früheren Veröffentlichungen des Verfassers¹⁾ und von W. Feitknecht²⁾ geführten Nachweis, daß es möglich ist, für basische Salze Existenzgebiete exakt festzulegen und wie für andere schwerlösliche Verbindungen auch bestimmte Löslichkeitsprodukte anzugeben. Es ergibt sich hieraus, daß das Anion, das in bestimmter Potenz in diese Löslichkeitsprodukte eingeht, von berechenbarem Einfluß auf den Verlauf der Fällungsreaktion sein muß. Durch Zusätze von Alkalisalz mit entsprechendem Anion können Hydroxydfällungen so geleitet werden, daß sich bis zu praktisch vollständiger Ausfällung nur basisches Salz einer bestimmten Zusammensetzung abscheidet. Als Anwendung dieser Überlegung bringt Hayek Titrationskurven von Bleisalzen in reiner Lösung sowie eine alkalimetrische Bleibestimmung bei Gegenwart von Cd, Zn, Mg, Ca und Ba.

Die Möglichkeit der alkalimetrischen Magnesiumbestimmung unter Verwendung einer Antimonelektrode prüfen A. Itano und Y. Tsuji³⁾. Die Analysenlösung wird bis zur Rötung von Methylorange mit Salzsäure versetzt und dann mit etwa 0,1 n-Natronlauge titriert. Es treten zwei Potentialsprünge auf, von denen der erste die Absättigung der zugesetzten Salzsäure, der zweite das Ende der Magnesiumtitration anzeigt. Die Verfasser untersuchen den Einfluß der Niederschlagsmenge auf die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung und finden, daß diese bei kleinen Mengen Mg (bis zu etwa 30 mg) praktisch sofort erfolgt, daß es sich jedoch bei höherem Mg-Gehalt empfiehlt, die EndEinstellung durch Schütteln zu beschleunigen. Die Gegenwart von Ca beeinträchtigt das Titrationsergebnis in dem Sinn, daß ein zu hoher Mg-Wert vorgefälscht wird. Der Fehler vergrößert sich mit abnehmender Magnesium- und steigender Calciummenge. Bei Magnesiummengen von mehr als 70 mg übersteigt er jedoch bei Gegenwart selbst der achtfachen Menge Calcium nicht den Betrag von 4–5%. Magnesiummengen unter 10 mg können auch bei Abwesenheit von Calcium nicht mehr mit der erwünschten Genauigkeit bestimmt werden.

Die Permanganatreduktion in Gegenwart von Fluorid und Silicofluorid hat W. Pugh⁴⁾ zum Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gemacht. Die Reduktion durch SbIII-salz zeigt in saurer Lösung bei Anwesenheit des Fluorid-Ions die Neigung, auf der 3wertigen Stufe des Mangans stehen zu bleiben, wobei sich komplexe MnIII-fluoride bilden. Die Anwesenheit von Salzsäure wirkt dieser Tendenz entgegen und begünstigt, mit wachsender Konzentration in steigendem Maße, die Fortsetzung der Reduktion bis zur 2wertigen Stufe. Der Verfasser stellt bei einer Reihe von weiteren Permanganattitrationsen (AsIII, HJ, H₂O₂) den Endpunkt fest und findet auch in diesen Fällen den geschilderten

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **207**, 41 (1932); **210**, 241 (1933); **216**, 315 (1934). — ²⁾ Helv. Chimica Acta **16**, 1302 (1933). — ³⁾ Ber. d. Ohara Inst. f. landw. Forsch. Japan **6**, 269 (1934). — ⁴⁾ Trans. Roy. Soc. South Africa **22**, 71 (1934); Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1150.

Effekt bestätigt. Titrationen in schwefelsaurer Lösung ergeben, daß in dieser das Überschreiten der 3wertigen Stufe weit weniger begünstigt wird als durch Salzsäure. Auch die Art des titrierten Stoffes ist von Einfluß auf die Grenze der Säurekonzentration, oberhalb deren die Reduktion zur MnII-Stufe fortschreitet. — Ein anderes Bild ergibt sich bei der Permanganatreduktion in neutraler oder alkalischer Lösung, in denen keinerlei Einfluß des Fluorid-Ions erkennbar ist. Die Reduktion z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd liefert hier als Endprodukt bleibende Niederschläge von 3- und 4wertigem Mangan; sie bleibt jedoch bei Gegenwart von Silicofluorid nicht auf der Stufe dieser Manganhydroxyde stehen, sondern schreitet bis zum MnII-Punkt fort, der durch einen scharfen Potentialsprung angezeigt wird. Die Erklärung für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß Silicofluorid nach der Gleichung



eine Pufferwirkung ausübt, so daß die Lösung den zur Ausfällung erforderlichen p_{H} -Wert von 8,8 nicht mehr erreicht. Die Originalarbeit enthält Titrationskurven, aus denen der Einfluß verschiedener Silicofluoridmengen zu ersehen ist. Bei zu geringen Zusätzen wird die Lösung natürlicherweise doch allmählich alkalisch, wodurch eine Niederschlagsbildung eintritt, und der Endpunkt verschoben und verwischt wird. Arbeitsvorschrift für die alkalische Reduktion: 20 *ccm* 0,1 n-KMnO₄-Lösung, die gleichzeitig 7,5 mmol (= 300 *mg*) NaOH enthalten, erfordern zur quantitativen Reduktion zu MnII-salz einen Zusatz von etwa 750 *mg* Na₂SiF₆. Ein Überschuß an Silicofluorid ist unschädlich.

Mit der Brauchbarkeit des potentiometrischen Verfahrens für die praktische Silberbestimmung beschäftigen sich Untersuchungen von H. Moser, E. Raub und W. Stein¹⁾. Aus den eingehenden Arbeiten ist zu ersehen, daß die potentiometrische Titration mittels Cl', Br' und SCN' wegen ihrer Genauigkeit und der Schnelligkeit ihrer Ausführung allen anderen Verfahren überlegen ist. Von sämtlichen Elementen, die bei der technischen Silberprobe zugegen sein können, stören nur Fe, Pt und Pd; bei Verwendung von Rhodanid als Titrierlösung auch Cu. Eisen wird zweckmäßig durch Ausfällung als Eisenkryolith mittels NaF bei Gegenwart von viel Na unschädlich gemacht, wobei der Eisenniederschlag vor der Titration nicht abfiltriert zu werden braucht. Palladium fällt man in schwach saurer Lösung mit Diacetyldioxim oder in neutraler Lösung mit α -Nitroso- β -Naphthol. Zum Abtrennen größerer Mengen Platin (bis zu 3,3% Pt beeinflussen den Potentialgang noch nicht merklich!) genügt es, die Legierung in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen. Silber, das in einer nicht salpetersäurelöslichen Verbindung vorliegt, empfiehlt der Verfasser in der üblichen Weise in Blei zu sammeln, beides in Salpetersäure zu lösen und das Silber auch hier potentiometrisch zu titrieren.

Eine einfache Methode zur schnellen Bestimmung des Molybdäns von F. Krüll²⁾ besteht darin, daß die stark salzsaure Lösung bei

¹⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 623 (1933); Mitt. Forsch.-Inst. Probieramts Edelmet. Schwäb.-Gmünd **8** (1934). — ²⁾ Zentrbl. f. Mineral. Geol. u. Paläont. A 1934, S. 331.

70° in CO_2 -Atmosphäre mit eingestellter SnCl_2 -Lösung potentiometrisch titriert wird. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit gravimetrischen Kontrollanalysen gut überein. Handelt es sich um die Bestimmung von Molybdän in Erzen und Gesteinen, so muß der Soda-Pottasche- (bezw. Soda-Natriumsuperoxyd-, bezw. Soda-Kaliumchlorat-) Aufschluß zur Entfernung störender Elemente vorbehandelt werden: zunächst werden P und As dadurch mit ausgefällt, daß man die schwach mit Salzsäure angesäuerte und mit etwas EisenIII-chlorid versetzte Aufschlußlösung siedend heiß in heiße konzentrierte Ammoniaklösung eingießt. Dem Filtrat dieser Fällung wird nach dem Verkochen des Ammoniaks wiederum etwas Eisenchloridlösung zugesetzt: ein Teil des Feri-Ions wird durch etwas 20%ige Natriumsulfitlösung zu FeII reduziert; die Flüssigkeit wird dann kochend heiß in heiße NaOH-Lösung eingegossen. Diesmal enthält der Eisenniederschlag Co, V und Mn. Das molybdänhaltige Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert, zur Ausschaltung des störenden Wolframats mit H_3PO_4 versetzt und kann hierauf nach der obigen Vorschrift titriert werden.

Zur Erforschung des Einflusses von Bewässerung und Bebauung auf den NaCl-Gehalt verschiedener Ackerböden wenden A. Itano und A. Matsuura¹⁾ neben dem üblichen Mohrschen Titrationsverfahren die potentiometrische Chloridbestimmung an. Die Verfasser stellen eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden fest; nur bei sehr kleinen NaCl-Mengen (unterhalb 0,05%) treten deutlichere Unterschiede in Erscheinung, wobei die elektrometrischen Werte wohl als die verlässlicheren angesehen werden können. Arbeitsweise: Man schüttelt 5–10 *ccm* Boden einige Sekunden lang mit 50 *ccm* destilliertem Wasser, läßt 5 Minuten absetzen und titriert die überstehende Flüssigkeit mittels bekannter potentiometrischer Meßanordnung mit etwa 0,03 n-Silbernitratlösung. Längeres Schütteln der Bodenprobe beeinflusst den Analysenwert nicht.

Die elektrometrische Bestimmung von Chloriden in Pflanzenaschen und -säften behandelt eine Arbeit von J. R. Neller²⁾. Er verwendet zum Messen eine Silber-Chlorsilber-Elektrode, als Bezugselektrode einen Platindraht in einer [nach W. M. Clark³⁾ angesetzten] Pufferlösung vom p_H -Wert 3,1–3,3, die eine dem Umschlagspotential der Titrierreaktion gleiche Gegenspannung liefert, so daß ein Galvanometer, das als Nullinstrument dient, am Titrationsendpunkt durch den Nullpunkt geht. Für die Herstellung der Silber-Chlorsilber-Elektrode wird folgendes Verfahren angegeben: Ein 3–5 *cm* langer Silberdraht wird durch Elektrolyse in 0,1 n-NaCl-Lösung mit einer hellbraunen Schicht von Chlorsilber überzogen, wobei man die Geschwindigkeit der Abscheidung durch Verdünnen der NaCl-Lösung so regelt, daß die erwähnte hellbraune Färbung des Drahtes 15–30 Minuten Elektrolyse erfordert. Salze und Säuremengen bis zu 0,2 n-Konzentration beeinflussen das Ergebnis der Chloridbestimmung nicht, wohl aber Alkalilauge und Ammoniak, die vor der

¹⁾ Ber. d. Ohara Inst. f. landw. Forsch. Japan 5, 171 (1931). —

²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 426 (1934). — ³⁾ Determination of Hydrogen-Ions (1920).

Messung durch Übersättigen der Lösung mit 0,2 n-Schwefelsäure bis zum Umschlag von Methylrot unschädlich zu machen sind. Die Belegzahlen der Arbeit beziehen sich auf das verschiedenartigste Pflanzenmaterial. Der Verfasser findet bei veraschten Säften gute Übereinstimmung zwischen elektrometrischen und den nach der Volhardschen Chlorbestimmung erhaltenen Werten. Die elektrometrische Methode ist dabei wegen ihrer größeren Genauigkeit vorzuziehen. Sie kann aber auch mit gutem Erfolg zur direkten Chloridbestimmung in frischen Pflanzensäften verwendet werden. In ganz bestimmten Fällen wird bei solchen frischen Pflanzensäften allerdings ein merklich zu hoher Analysenwert gefunden. (Der Verfasser führt diesen Fehler auf die Anwesenheit von Citrat bei gleichzeitig besonderen kolloidalen Eigenschaften des Saftes zurück.) Um derartige Fälle zu erkennen und die Gewähr für verlässliche Resultate zu haben, ist bei Bestimmungen in unbekannten Saftarten eine vorherige Vergleichsanalyse mit veraschtem Material zu empfehlen. Säfte, bei denen der erwähnte Fehler in Erscheinung tritt, verraten sich zudem oft durch eine ungewöhnlich schnelle Bräunung auf Silberzusatz.

Theorie. Die Arbeit von J. Pieper¹⁾, über die weiter oben berichtet worden ist, enthält neben den meßtechnischen Untersuchungsergebnissen auch Erörterungen über die rechnerische Festlegung des Endpunktes potentiometrischer Bestimmungen, wie sie in früheren Arbeiten von Fr. L. Hahn und G. Weiler²⁾ entwickelt worden ist, gegen die sich J. Pieper mehrfach polemisierend wendet. An Hand zweier Tabellen wird erneut die — nach Ansicht des Referenten von keinem Autor bestrittene — Tatsache bewiesen, daß eine Titration mit steilem Potentialsprung genauere Werte liefert als eine solche mit flachem Sprung. Nicht zustimmen kann der Referent u. a. der Ansicht, daß ein Bürettenfehler nicht anders wie ein Ablesefehler am Meßinstrument — also doch wohl bei flachem und steilem Potentialgang um den gleichen Millivolt-Betrag — in Erscheinung tritt.

Wie potentiometrische Titrationskurven selbst auf einem so komplizierten Gebiet wie dem der Proteinchemie zur Klärung analytischer Fragen herangezogen und ausgewertet werden können, zeigt eine Arbeit von K. E. Rasmussen und K. Linderstrøm-Lang³⁾ über das Clupein. Es war für die Verfasser von Bedeutung, die Frage der Unterschiedlichkeit mehrerer Clupeinfraktionen zu klären und so weit wie möglich einen Einblick in den Aufbau dieser Körper zu gewinnen. Durch die potentiometrischen Messungen allein konnte naturgemäß keine vollständige Lösung dieser schwierigen Fragen erwartet werden. Die gleichzeitige Auswertung noch anderer Analysenverfahren [Aminotitration nach K. Linderstrøm-Lang⁴⁾, Carboxylbestimmung nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz⁵⁾] gestattete jedoch eine Reihe nicht un-

¹⁾ Siehe S. 199. — ²⁾ Diese Ztschrft. **69**, 417 (1926). — ³⁾ Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **20**, Nr. 10 (1935). — ⁴⁾ Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **17**, Nr. 4 (1927); Ztschrft. f. physiol. Chem. **173**, 32 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 236 (1929). — ⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 2988 (1921); vergl. diese Ztschrft. **64**, 458 (1924).

wesentlicher Feststellungen. So konnte die Annahme wahrscheinlich gemacht werden, daß es sich um einfache unverzweigte Ketten mit einer endständigen Carboxyl- und einer endständigen Aminogruppe handelt; gleichzeitig ließ sich nachweisen, daß in den einzelnen Fraktionen noch Gemische verschiedener Körper vorliegen. Die Dissoziationskonstanten dieser Fraktionen konnten zu $1,0-4,6 \cdot 10^{-8}$ für pS und $5,5-13 \cdot 10^{-4}$ für pB, die Molekulargewichte zu 3550–4180, die Zahl der Argininmoleküle im Clupein je nach Fraktion zu 17–20, die Zahl der Monoaminosäuremoleküle zu 7–8 und das Molekulargewicht der letzteren zu 120–150 berechnet werden. Die Einzelheiten der rechnerischen Auswertung überschreiten den Rahmen eines Referats; es sei hier auf die Originalarbeit verwiesen. (Im Zusammenhang mit dieser Anwendung der Potentiometrie auf Konstitutionsfragen der organischen Chemie möchte der Referent einen ihm bekannten Fall aus der Chemie des Morphins erwähnen, bei dem es trotz aller Versuche auf gewöhnlichem Wege nicht gelang, die Existenz einer zweiten Säuregruppe nachzuweisen. Eine leicht durchzuführende potentiometrische Titration ergab einwandfrei den zweiten Wendepunkt und damit die Konstitutionsaufklärung einer ganzen Gruppe von Derivaten!).

R. Klockmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. W. M. Hartmann.

Bestimmung der Halogene. Über die maßanalytische Bestimmung von Chlor und Brom mit Mercuronitrat unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren liegen schon einige Arbeiten vor¹⁾. I. M. Koltzoff und W. D. Larson²⁾ haben diese Titration unter Benutzung von Bromphenolblau erneut untersucht. Sie finden, daß die Bestimmung gute Resultate gibt, wenn die Chloridlösung mindestens 0,04 n, die Bromidlösung wenigstens 0,01 n ist. Außerdem ist es möglich, umgekehrt Quecksilber-Ionen mit Bromid oder Chlorid zu titrieren. Die Anwesenheit geringer Mengen freier Schwefel- oder Salpetersäure, von Sulfaten und größeren Mengen von Calcium, Barium, Kalium, Natrium, Aluminium und Eisen ist nicht störend. Kupfer, Cadmium und Zink stören bereits in geringer Menge. Die Aufbewahrung der durch einfaches Verreiben des festen Mercuronitrats mit Wasser und Filtrieren hergestellten, von zugesetzter Säure also freien Mercuriolösung erfolgt am besten unter Zusatz einiger Tropfen reinsten Quecksilbers. Der Titer bleibt dann monatelang konstant. Im zweiten Teil der Arbeit beschreiben die Verfasser Versuche, aus denen sie den Schluß ziehen, daß der Farbumschlag nicht auf sekundäre Adsorption der Farbstoff-Anionen an der mit Mercurio-Ionen beladenen Oberfläche zurückzuführen ist, sondern daß eine Austauschreaktion des Chlors in der Oberfläche des Kalomels mit dem Indikator-Anion stattfindet.

¹⁾ L. v. Zombory, vergl. diese Ztschrft. 82, 466 (1930) und L. v. Zombory und L. Pollak, vergl. diese Ztschrft. 99, 434 (1934). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 56, 1881 (1934).

Ebenfalls unter Verwendung von Quecksilbersalzen führen A. Ionesco-Matiu und S. Herscovici¹⁾ die Bestimmung des Chlors, Broms und Jods und, durch Titration des im Bleichlorfluorid enthaltenen Chlors, auch die des Fluors durch. Man fällt mit Mercuronitratlösung bekannten Gehalts das Halogen aus und bestimmt im Filtrat, nach Versetzen mit Schwefelsäure, Erhitzen und Zusatz von Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung, das überschüssige Quecksilber, indem man mit 10%iger Nitoprussidnatriumlösung das Quecksilber als milchige Trübung ausfällt und diese durch Zusatz von 0,1 n-NaCl-Lösung wieder gerade eben zum Verschwinden bringt. Brom und Jod kann man auch direkt dadurch bestimmen, daß man den Niederschlag in einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure löst und das Quecksilber in der gleichen Weise wie oben titriert. F. K. Rewwa und W. W. Illarionow²⁾ finden, daß das Bromat- und das Permanganatverfahren ebenso gute Resultate bei der Bestimmung der Hypochlorite geben wie das übliche jodometrische Verfahren. Beim Bromatverfahren, das die rascheste Methode darstellt, werden 2 ccm Hypochloritlösung mit 14,91 ccm Arsenitlösung versetzt und mit 15 ccm 15%iger Salzsäure angesäuert. Der Überschuß des Arsenits wird mit Bromat bestimmt. Beim Permanganatverfahren wird der Arsenitüberschuß durch Titration mit Permanganat bestimmt, nachdem man mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert und mit Chlorid und einer Spur Jodatlösung versetzt hat.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Broms mit dem Reagens von G. Denigès³⁾ (Fuchsin-Schweflige Säure) setzt J. Frezouls⁴⁾ das Brom nicht mit Chromschwefelsäure, sondern mit Caroscher Säure in Freiheit. Diese erhält man leicht durch Auflösen von 1 g Ammoniumsulfat in 10 ccm konz. Schwefelsäure.

Zur Bestimmung der Jodide allein oder in Mischung mit andern Halogenen wird meist die selektive Oxydation des Jodids in den verschiedensten Ausführungsformen angewendet. Darüber sind wieder einige Arbeiten erschienen. R. L. Raigorodskaja und E. S. Binowa⁵⁾ verwenden zur Jodbestimmung neben Bromiden das Verfahren von E. Rupp und W. F. Schirmer⁶⁾, indem zuerst die Summe der Halogenide nach J. Volhard bestimmt wird. Dann löst man eine weitere Einwage von etwa 0,1–0,2 g in wenig Wasser, versetzt die Lösung in einem Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen mit 4 g Eisenchlorid, verdünnt nach 10 Minuten langem Stehen auf 100 ccm und titriert nach dem Zusatz von 10 ccm Phosphorsäure das freigemachte Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Die Menge der Bromide ergibt sich aus der Differenz. In Betracht der schnellen und einfachen Durchführbarkeit erscheint dem Referenten die erzielte Genauigkeit als ausreichend. A. C. Bose und

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] **1**, 1379 (1934). — ²⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 563 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1339 (1934). — ³⁾ Compt. rend. **155**, 721 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 457, 607 (1913); siehe auch I. Guareschi, diese Ztschrft. **52**, 451, 538, 607 (1913). — ⁴⁾ Ann. falsific. **27**, 351 (1934). — ⁵⁾ Pharm. Zentralhalle **75**, 609 (1934). — ⁶⁾ Apoth. Ztg. Nr. 18, S. 169 (1909); vergl. auch diese Ztschrft. **60**, 404 (1921).

K. N. Bagechi¹⁾ oxydieren das Jod im Gemisch der Halogene durch 5 n-Salpetersäure, schütteln es mit Tetrachlorkohlenstoff aus und bestimmen es colorimetrisch. Da bei dieser Oxydation die Jodfärbung nicht zu stark oder zu schwach sein soll und da ferner für je 10 *ccm* einer 0,1%igen Jodidlösung 2,5–3 *ccm* der Salpetersäure angewendet werden sollen, bestimmt man in einer ersten Probe den ungefähren Gehalt an Jodid. G. Jónás²⁾ oxydiert in 3 n-salzsaurer Lösung das Jodid durch eine mit Borax stabilisierte Chloraminlösung zu Jodmonochlorid. Das Ende der Oxydation erkennt man an der Entfärbung des zugesetzten, vorher violett gefärbten Tetrachlorkohlenstoffs. Danach wird die Salzsäurekonzentration durch Verdünnen auf etwa 0,2 n herabgesetzt, das Jodchlorid mit überschüssigem Kaliumjodid zerstört und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Der Mittelwert beider Befunde gibt die genaue Jodmenge an. Die Methode ist auch anwendbar in Gegenwart von Schwermetallen.

Die genaue Bestimmung geringster Jodmengen ist von großer Bedeutung, da das Jod physiologisch eine wichtige Rolle spielt. Meist wird dabei nach dem Verfahren von Th. v. Fellenberg³⁾ gearbeitet. Dabei wird das Jod nach der Veraschung der organischen Substanz zu Jodat oxydiert und dieses jodometrisch titriert. Da R. Flatt⁴⁾ wegen des Einflusses von möglicherweise vorhandenen anderen oxydierenden Substanzen Bedenken hatte, arbeitete er die an sich bekannte potentiometrische Titration als Jodmonochlorid⁵⁾ für die Bestimmung geringster Jodmengen aus. Es ergab sich, daß bei der Oxydation mittels Bromats noch Lösungen, die je Liter 0,1 *mg* Jod enthielten, einen gut ausgeprägten Potentialsprung im Äquivalenzpunkt der Jodmonochloridbildung zeigten. Mit einer Mikroapparatur zur Titration von 1 *ccm* Lösung konnten Kurven erhalten werden, die höchstens eine Unsicherheit von 0,05 γ Jodid zulassen. Um diese Genauigkeit zu erreichen, muß die zu titrierende Lösung mit peinlichster Sorgfalt von störenden oxydierenden oder reduzierenden Fremdstoffen frei gehalten werden. Das benötigte Kaliumbromid kann ebenso wie das Kaliumbromat leicht rein hergestellt oder beschafft werden. Das gewöhnliche destillierte Wasser wurde nochmals nach Zusatz von Permanganat und Soda in einer Glasschliffapparatur destilliert. Am schwierigsten war die Beschaffung einer wirklich reinen, von reduzierenden (Arsen?) Bestandteilen freien Salzsäure. R. Flatt verwendete schließlich synthetische, aus den elektrolytisch hergestellten Elementen dargestellte Salzsäure, deren etwaiger Gehalt an freiem Halogen durch längeres Durchsaugen von Luft entfernt war. Zur Potentialmessung kann jedes empfindliche Potentiometer verwendet werden. Der Verfasser benutzte eine Poggendorffschaltung, in der die Meßbrücke durch zwei Dekadenrheostaten (10000, 1000, 100, 10 Ω) ersetzt war, und ein Millivolt-

¹⁾ Analyst **60**, 80 (1935). ²⁾ Magyar gyógyszerész tudományi Társaság Értésítője **10**, 526 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 443 (1935). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **71**, 219 (1927); **81**, 416 (1930); **97**, 367 (1934). — ⁴⁾ Helv. Chimica Acta **17**, 1494 (1934). ⁵⁾ S. W. Gorbatscheff und I. A. Kassatkina, vergl. diese Ztschrft. **86**, 324 (1931).

meter von 1000 Ω innerem Widerstand. Daneben wurde mit gleichem Erfolg ein Röhrenpotentiometer nach E. Berl, W. Herbert und W. Wahlig¹⁾ benutzt. Die Titrationsapparatur ist in der Abb. 23 dargestellt²⁾.

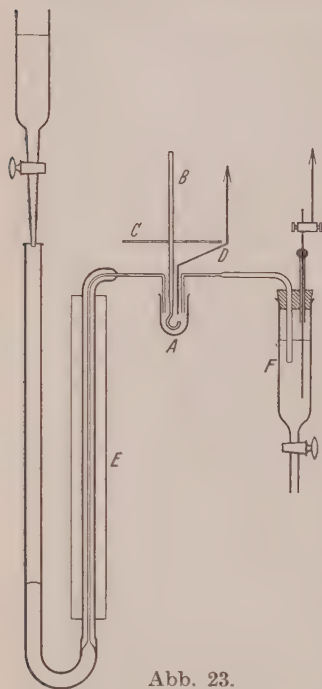


Abb. 23.

Sie besteht aus einem kleinen, etwa 3 *ccm* fassenden Titrierbecher A zur Aufnahme von etwa 1 *ccm* Lösung, einem Glasrührer B (mit Staubschirm C) einem Platindraht D als Indikatorelektrode, einer Mikrobürette E³⁾ (und einer Vergleichselektrode F, die verdünnte Salzsäure und als Elektrode einen 1 *mm* starken, elektrolytisch mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht enthält. Die Titration erfolgt, nachdem man zu 80–200 *cbmm* der Jodidlösung 1 *ccm* Salzsäure (1:1) zugegeben hat, mit 0,02 bis 0,0004 *n*-Kaliumbromatlösung. Ein unscharfer erster Potentialsprung zeigt die Jodbildung, der zweite, scharfe Sprung mit einem annähernd senkrechten Kurvenstück den Endpunkt der Jodmonochloridbildung an. Selbst 100facher Bromidüberschuß ist ohne Einfluß. Um möglicherweise vorhandene störende Fremdsubstanzen zu erkennen und unschädlich zu machen, kann man die mit Bromat titrierte Lösung durch überschüssiges ChromII-chlorid wieder reduzieren und erneut titrieren. Die ChromII-chloridlösung stellt man sich jedesmal frisch her durch Reduktion einer salz-

säuren ChromIII-chloridlösung im Jones-Reduktor.

C. Mahr.

Nachweis und Bestimmung des Aluminiums. Nach T. Gaspar y Arnal⁴⁾ kann eine wäßrig-alkoholische Lösung von Calciumferrocyanid als Reagens auf Aluminium benutzt werden. Man löst 20 *g* $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 670 *ccm* Wasser und setzt 400 *ccm* 96%igen Alkohol zu. Die nahezu neutrale Lösung, die im *ccm* 0,02–1 *mg* Al enthalten soll, setzt man zu einer entsprechenden Menge Reagens zu, erhitzt

¹⁾ Chem. Fabrik **3**, 445, 458 (1930); vergl. diese Ztschrft. **85**, 361 (1931). — ²⁾ R. Flatt, Helv. Chimica Acta **17**, 1513 (1934). — ³⁾ Diese enthält in der eingeteilten Capillare die Meßflüssigkeit über Quecksilber, das auch den unteren Teil des weiten Schenkels füllt. Durch Eintropfen von Quecksilber in diesen treibt man die Meßflüssigkeit in der Capillare in die Höhe, so daß sie aus der Spitze in das Titriergefäßchen austritt. Um die Bürette zu beschicken, füllt man sie ganz mit Quecksilber, taucht die Capillarspitze in die Meßflüssigkeit, führt in den weiten Schenkel ein mit einer Saugflasche verbundenen Rohr ein und zieht eine entsprechende Menge Quecksilber heraus. — ⁴⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 868 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2051 (1935).

kurz zum Sieden und läßt erkalten. Die quantitative Bestimmung kann nephelometrisch, potentiometrisch, gravimetrisch (Trocknen bei 85–90°) oder durch Bestimmung des Reagensüberschusses mittels Permanganatlösung durchgeführt werden. In diesem Fall ist der Niederschlag mit verdünntem Alkohol zu waschen und auch die Analysenlösung vor der Fällung mit Alkohol zu versetzen. Auch Beryllium gibt einen ähnlichen Niederschlag, der sich aber, im Gegensatz zu dem mit Aluminium erhaltenen, beim Zufügen von Wasser löst. Nach den Angaben des Verfassers sollen sich daher durch Fällung mit alkoholischer Lösung, durch anschließendes Verdünnen mit Wasser und Filtration Aluminium und Beryllium trennen lassen.

Die Fällung des Aluminiums mit Hydrazincarbonat, die von A. Jílek und Mitarbeitern¹⁾ mehrfach zu Trennungen benutzt worden ist, kann nach A. Jílek und J. Vřešťál²⁾ auch zur Trennung des Aluminiums von Kobalt und Nickel dienen: Man versetzt die schwach saure, in 200 *ccm* höchstens je 0,1 *g* Al, Ni und Co enthaltende Lösung bei Zimmertemperatur mit 4 *ccm* einer durch Sättigen von Hydrazinhydratlösung (1:1) mit Kohlendioxyd bis zum Festwerden und Zugabe eines gleichen Volumens Hydrazinhydrat hergestellten Hydrazincarbonatlösung. Nun erhitzt man 1 Stunde lang auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht mit gegen Methylrot neutraler Ammoniumnitratlösung aus. Dann löst man den Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und wiederholt die Fällung nach dem annähernden Neutralisieren in der gleichen Weise. Der Niederschlag wird im elektrischen Ofen stark geglüht und als Al_2O_3 gewogen. In den vereinigten Filtraten werden Co und Ni als Sulfide gefällt und nach dem Auflösen in der üblichen Weise getrennt.

Die Fällung des Aluminiums mit 8-Oxychinolin ist nach Th. Heczko³⁾ in Eisenlegierungen, die außerdem noch Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom und Molybdän enthalten, möglich, wenn man in tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung fällt und die Schwermetalle durch Behandlung mit Kaliumcyanid in gelöst bleibende komplexe Cyanide überführt. Technisches Aluminium, das zur Herstellung von Legierungen dient, enthält immer etwas Eisen. Daher wendet der Verfasser das nachstehend beschriebene Verfahren auch dann an, wenn es sich um „eisenfreie“ Erzeugnisse, etwa Aluminiumbronzen, handelt. Die Einwage soll nicht mehr als 0,08 *g* Aluminium enthalten. Die Lösung der Probe in Königswasser wird auf 20 *ccm* eingengt: man fügt 40–50 *ccm* 20%ige Weinsäurelösung zu, verdünnt mit 100 *ccm* Wasser und macht deutlich ammoniakalisch. Dann versetzt man mit 5–10 *g* Kaliumcyanid und leitet 10 Minuten lang einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom ein, um alles Eisen in komplexes Ferrocyanid überzuführen. Die Lösung ist nachher durch Kieselsäure und Mangansulfid etwas getrübt. Man läßt sie 1 Stunde

¹⁾ Siehe A. Jílek und J. Lukas, vergl. diese Ztschrft. 83, 297 (1931); 90, 47 (1934) und A. Jílek und J. Vřešťál, vergl. diese Ztschrft. 97, 206 (1934). — ²⁾ Chem. Listy Vědu Průmysl 28, 113 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1743 (1935). — ³⁾ Chem. Ztg. 58, 1032 (1934).

lang stehen, filtriert dann ab und wäscht mit schwefelammonhaltigem Wasser aus. Ist mehr als 0,5% Silicium in der Legierung anwesend, so reißt die abgeschiedene Kieselsäure merkliche Mengen Aluminium mit. In diesem Fall wird das ausgewaschene Filter im Platintiegel verascht, der Rückstand mit Flußsäure-Schwefelsäure abgeraucht, mit Pyrosulfat aufgeschlossen und in Schwefelsäure gelöst. Nun verdünnt man auf 50 *ccm*, setzt einige Gramm Ammoniumsulfat, 1 Tropfen Perhydrol und dann Ammoniak bis zum Umschlag von Methylorange hinzu. Den Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Al}(\text{OH})_3]$ trennt man durch Filtrieren vom Mangan, das in Lösung bleibt¹⁾ und wäscht aus. Der Rückstand wird mit Säure gelöst: die Lösung wird mit Weinsäure und Ammoniak versetzt und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Bei Gegenwart von Chrom ist es nötig, vor dem Weinsäurezusatz das Chrom zu Chromsäure zu oxydieren. Die Legierung wird in 10 *ccm* Schwefelsäure (1:5) gelöst: die Lösung wird mit einigen Gramm Ammoniumpersulfat und einigen Milligramm Silbernitrat erhitzt, bis sie durch das aus dem anwesenden Mangan gebildete Permanganat rot gefärbt ist. Dann gibt man 10 *ccm* verdünnte Salzsäure zu und kocht einige Minuten lang. Die Lösung ist nunmehr durch Chromsäure gefärbt, der Überschuß des Persulfats ist zerstört. Nun wird abgekühlt, mit Weinsäure und Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird in diesem Fall blutrot. Der weitere Analysengang ist derselbe wie bei chromfreien Legierungen. Zum Ausfällen des Aluminiums verwendet man eine 10%ige alkoholische Lösung von Oxychinolin, die man in dünnem Strahl unter stetem Umschwenken in die fast siedende Aluminiumsalzlösung einfließen läßt. Man wendet 16mal mehr Oxin an als Aluminium vorhanden ist, dabei soll der Überschuß des Fällungsmittels nicht mehr als 0,1 g auf 100 *ccm* Lösung betragen, ferner darf auf 20 Raumteile Aluminiumlösung höchstens ein Raumteil alkoholische Reagenslösung kommen. Nach der Fällung läßt man ein paar Minuten stehen, filtriert dann durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit warmem Wasser aus und trocknet. Das Gewicht des Niederschlages, multipliziert mit 0,0587, ergibt die vorhandene Menge Aluminium.

Über die Bestimmung des Aluminiums im Stahl ist eine Arbeit von P. Klinger²⁾ erschienen, die als Bericht Nr. 103 des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute eine kritische Prüfung des Phosphatverfahrens an reinen Aluminium-, synthetischen Stahl-Aluminium-Lösungen und an Stahlleitproben darstellt. Ferner enthält die Veröffentlichung Untersuchungen über den Einfluß der üblichen Legierungselemente, Arbeitsvorschriften für die Aluminiumbestimmung und Untersuchung gewöhnlicher Stähle, aluminiumlegierter Chrom-, Titan- und Vanadinstähle, die Nachprüfung einer Schnellbestimmung und die Auswertung der gemeinsamen Untersuchungsergebnisse. Da die ausführlichen Angaben sich nicht für eine kurze Berichterstattung eignen und auch allgemein zugänglich sind³⁾, soll

¹⁾ Th. Heczko, diese Ztschrft. **71**, 332 (1927). — ²⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen **S**, 337 (1935). — ³⁾ Sonderabdrucke sind zum Preise von 0,15 RM. je Seite (11 Seiten) vom Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, Postfach 664, zu beziehen.

nur eine Fällungsvorschrift für die Bestimmung des Aluminiums als Phosphat hier wiedergegeben werden, weil über die Brauchbarkeit dieser Bestimmungsform in der Literatur sehr widersprechende Angaben vorhanden sind¹⁾. Die Vorschrift lautet: Die vollkommen klare Lösung wird in einem 1000 *ccm* fassenden Becherglas bei etwa 150 *ccm* Verdünnung so lange mit Ammoniak (1:1) versetzt, bis sie gegen Lackmus gerade schwach alkalisch reagiert. Nach der Zugabe von 4 *ccm* Salzsäure (D 1,124) wartet man bei Zimmertemperatur die völlige Klärung der Lösung ab, verdünnt auf 400 *ccm*, gibt 15 *ccm* 80%ige Essigsäure und zur Reduktion des Eisens 20 *ccm* (oder mehr) einer 30%igen Ammoniumthiosulfatlösung zu, worauf die Lösung zum Sieden erhitzt wird. Nach erfolgter Reduktion fällt man in der siedenden Lösung mit 20 *ccm* Diammonphosphatlösung (1:10) („zur Analyse“ von Merck) und kocht unter ständigem Umrühren 15 Minuten lang. Man filtriert durch ein 11 *cm*-Weißbandfilter von Schleicher und Schüll (die aus Schwefel bestehende Trübung des Filtrats ist belanglos) und wäscht den Niederschlag 3mal mit kochendem Wasser aus. Der Niederschlag wird vom Filter in das Fällungsgefäß zurückgespült und das Filter mit heißer Salzsäure (1:3) ausgewaschen. Zum Filtrat werden 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) hinzugegeben. Die salzsaure Lösung mit dem Niederschlag wird gekocht, bis sie, abgesehen von dem Schwefel, vollständig klar und durchsichtig ist. Nach dem Abkühlen wird in gleicher Weise ein zweites Mal gefällt, nur erfolgt hierbei der Diammoniumphosphatzusatz vor dem Aufkochen unmittelbar nach dem Thiosulfatzusatz. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser dekantiert, nach dem Filtrieren 6mal mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und langsam verascht. Man glüht zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 1100°, steigert die Temperatur für $1\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 1200°, wägt aus und überzeugt sich durch kurzes Nachglühen bei 1200°, daß das Gewicht konstant bleibt. Der Niederschlag kann auch nach dem Veraschen in der Muffel 1 Stunde lang bei 1100° vorgeglüht und über einem Gas-Preßluftgebläse $\frac{1}{2}$ Stunde nachgeglüht werden. Man erhält so ein gleichbleibendes Gewicht an Aluminiumphosphat von der Formel AlPO_4 mit 22,11% Aluminium.

V. Gazzi²⁾ fand in Mineralwässern auf spektrographischem Weg oft nur den hundertsten Teil des Aluminiumgehalts, der von anderer Seite bei auf gewöhnliche Art durchgeführten Analysen sich ergab. Er ist daher der Ansicht, daß diese Angaben stets auf spektrographischem Weg nachgeprüft werden sollten. Zu seinen Untersuchungen verwendet er das durch kondensierte Funkenentladung mit Selbstinduktion zwischen Hohl Elektroden für Lösungen (nach F. Löwe) hervorgerufene Spektrum unter Benutzung der Linien 3082,16 und 3092,8, weil diese am wenigsten durch benachbarte Linien, insbesondere solche des Calciums, gestört werden.

Von A. von Zeerleder³⁾ wird schließlich noch ein einfaches Verfahren zur Unterscheidung der drei Gruppen: Rein Aluminium, kupfer-

¹⁾ Vergl. u. a. diese Ztschrft. **84**, 254 (1931) und **88**, 54 (1932). —

²⁾ *Annali Chim. Appl.* **24**, 226 (1934). — ³⁾ *Aluminium* **17**, 88 (1934); durch *Chem. Zentrbl.* **106**, I, 782 (1935).

freie Aluminiumlegierung und kupferhaltige Aluminiumlegierung bekanntgegeben. Die Prüfung geschieht durch Bestimmung der Ritzhärte und Beobachtung der Reaktion mit Natronlauge. Für die Ritzhärteprüfung werden zwei Reißnadeln aus Aldreydraht benutzt: Der erste aus normalem Draht mit einer Brinellhärte von 70–80 *kg/qmm* ritzt Reinaluminium und gering legierte Sorten auch in hartgewalztem Zustand. Alle höher legierten gebräuchlichen Legierungen, besonders die vergüteten, lassen sich nicht mehr ritzen. Die zweite Nadel aus weichgeglühtem Aldreydraht hat eine Brinellhärte von 30 *kg/qmm* und ritzt nur das weich geglühte Reinaluminium. Bei der chemischen Prüfung werden einige Tropfen 20%ige Natronlauge auf die blanke Metallfläche gebracht und nach 10 Minuten abgespült. Alle kupferhaltigen Legierungen, wie Duralumin, Avional, deutsche und amerikanische Gußlegierungen, sind an der deutlichen Schwärzung der benetzten Stelle zu erkennen. Die kupferfreien Legierungen (Anticorrodal, Pantal, Silumin und Hydronalium) zeigen an der benetzten Stelle reinweiße (Reinaluminium), schwachgraue (Silicium) oder bräunliche (Mangan) Ätzung. C. Mahr.

Die Bestimmung von Gas in Aluminium nach dem Heißextraktionsverfahren behandelt eine Arbeit von K. Steinhäuser¹⁾. In einem besonders konstruierten Silitstabofen mit Elektromagneten zum induktiven Rühren (Abbildung im Original) wird die Aluminiumprobe im Vakuum auf 1050° erhitzt und wieder erkalten gelassen. Das geschmolzene Metall gibt das gelöste Gas kurz vor dem Wiedererstarren ab. Es ergab sich, daß der Gasgehalt des Reinaluminiums normalerweise nur etwa 0,5 *ccm* je 100 *g* beträgt. Die in der Literatur angegebenen höheren Gasabgaben rühren von einer Verunreinigung der Oberfläche mit Fett her, das auch durch Abwaschen mit Benzol-Alkohol nicht entfernt werden kann. Mit Sicherheit bekommt man fettfreie Proben dann, wenn man nach dem Abwaschen mit Benzol oder Alkohol-Äther die Probe mit einer Gasflamme auf 350° erhitzt. C. Mahr.

Bestimmung der Alkalien. Die große Anzahl der Arbeiten, die sich mit der Bestimmung des Kaliums als Kobaltnitritverbindung befassen, wird durch zwei weitere Veröffentlichungen vermehrt. S. D. Sunawala und K. R. Krishnaswami²⁾ glauben, daß ein verschiedener Wassergehalt des Kalium-Natrium-Kobaltnitritniederschlages für die abweichenden Resultate verantwortlich ist, und zwar soll bei Anwendung von zu wenig Reagens ein Niederschlag mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, bei Überschuß von Reagens ein solcher mit 2 Mol. Krystallwasser entstehen. Sie schlagen deshalb vor, zuerst den ungefähren Kaliumgehalt festzustellen und in einer neuen Bestimmung genau ausgerechnete Mengen Reagens anzuwenden. Es erscheint nicht wahrscheinlich, daß Unterschiede im Wassergehalt der wirkliche oder gar einzige Grund für die schwankenden Resultate sind. In der zweiten Arbeit gibt C. S. Piper³⁾ eine em-

¹⁾ Ztschrft. f. Metallkunde **26**, 136 (1934). — ²⁾ Journ. Indian Inst. Sci. Ser. A **17**, 105 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1276 (1935). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 392 T (1934).

pirische Formel, um aus dem gefundenen Permanganatverbrauch des Kobaltnitritniederschlags das Kalium zu berechnen. Er fällt in essigsaurer Lösung bei Gegenwart eines großen Überschusses gesättigter Natriumchloridlösung, läßt längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, filtriert durch ein Asbestfilter und wäscht dann entweder mit 35%igem Alkohol oder einer annähernd gesättigten Kalium-Kobaltnitritlösung. Das Filter mit Niederschlag wird dann in kalte, angesäuerte 0,05 n-Permanganatlösung eingetragen und zum Sieden erhitzt (wobei bekanntlich Permanganatverluste sehr leicht eintreten. C. M.). Der K_2O -Gehalt in *mg* berechnet sich zu $0,354 P + 0,00034 P^2$ wobei *P* der Verbrauch an 0,05 n-Permanganatlösung in *ccm* ist. Die angegebenen Beleganalysen zeigen bis zu 1,8% Abweichungen.

J. I. Tschernjajewa und R. W. Krassnowskaja¹⁾ fällen in 1–2 *ccm* einer Lösung die 0,1–0,2 *g* KCl enthält, das Kalium mit 10–20 *ccm* 0,33 n-Natriumhydrotartrat-Lösung. Nach 20 Minuten langem Stehen titrieren sie 5 *ccm* des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Filtrates mit 0,1 n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Die Ergebnisse sollen im Bereich von 90% KCl und 10% NaCl bis 20% KCl und 80% NaCl zufriedenstellend sein.

Die Bestimmung des Natriums nach E. Kahane²⁾ ist nach T. Noda³⁾ auch bei Gegenwart von nur 2 *mg* Na neben 2 *g* Calcium-, Magnesium-, bzw. Ammoniumchlorid bis auf 1% genau, während S. S. Makarow und W. W. Bukina⁴⁾ das Natrium als Zink-Uranylacetat fällen, mit 95%igem Alkohol, dann mit Äther waschen, im Exsiccator trocknen und nach 10 Minuten wägen. Ist mehr Kalium vorhanden als der 20fachen Natriummenge entspricht, so muß das Kalium vorher als Perchlorat entfernt werden.

C. Mahr.

Die Bestimmung der Perchlorate durch Fällung von $KClO_4$ in alkoholischer Lösung wird von C. Smeets⁵⁾ empfohlen. Bei den Perchloraten von Li, Na, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Al, Cr und Fe kann eine Lösung von etwa 0,3 *g* Salz in höchstens 10 *ccm* absolutem Alkohol mit 5–7 *ccm* einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumacetat in absolutem Alkohol gefällt werden. Bei Anwesenheit von Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Mn, und Ammonium löst man in Wasser, dampft mit Natriumcarbonatlösung ein und zieht das gebildete Natriumperchlorat mehrfach mit absolutem Alkohol aus. Liegen Cl^- und NO_3^- vor, so ist mit Aceton auszuziehen und einzudampfen. In den eingeeengten alkoholischen Auszügen, bzw. der alkoholischen Lösung des Eindampfrückstandes, fällt man dann das Kaliumperchlorat wie oben mit Kaliumacetatlösung aus.

C. Mahr.

Der Nachweis geringer Indium-, Gallium- und Thalliummengen wird von E. Pietsch und W. Roman⁶⁾ durch Fällung mit 1, 2, 5, 8-Tetra-

¹⁾ Journ. chem. Ind. (russ.) 10, 57 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 287 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 86, 326 (1931). — ³⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 36, 635 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 287 (1934). — ⁴⁾ Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) 3, 881 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 287 (1934). — ⁵⁾ Natuurwetensch. Tijdschr. 16, 262 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1902 (1935). — ⁶⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 220, 219 (1934).

oxyanthrachinon (Chinalizarin) vorgenommen. Als Nachweisreagens dient eine frisch bereitete Lösung von 0,5 g Chinalizarin in 10 ccm konz. Ammoniaklösung. Zum Nachweis der angegebenen Elemente wird 1 ccm der neutralen Versuchslösung mit 1 ccm gesättigter Ammonchloridlösung und mit 5–20 Tropfen der Reagenslösung versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein blauvioletter Niederschlag aus, der am besten in einem kleinen Trog mit ebener Bodenfläche durch Beleuchtung von unten her zu erkennen ist. Von Indium lassen sich sofort noch 0,7 γ /ccm, nach 5 Minuten noch 0,05 γ /ccm, von Gallium 8, bzw. 0,02 γ /ccm nachweisen. Nitrat, Acetat und Pyridin setzen die Empfindlichkeit herab. Um kleinere Mengen In oder Ga in Gegenwart größerer Mengen Aluminium nachzuweisen, wird an Stelle von 1 ccm Ammonchloridlösung 1 ccm Äthylaminlösung vor dem Reagenszusatz zugefügt. Bis zu 2 mg Al je ccm fallen dann nicht aus. Neben 1 mg Aluminium sind so noch 0,2 γ /ccm an In und Ga nachweisbar. Zink wird durch Zusatz von Pyridin in Lösung gehalten. Daneben wird, wie bei der ersten Vorschrift, noch Ammoniumchloridlösung zugefügt. 25 γ /ccm In und 30 γ /ccm Ga waren so noch neben 0,37 mg Zn nachweisbar. Die Empfindlichkeit des Thalliumnachweises ist wesentlich geringer, die Reaktion wird aber in gleicher Weise durchgeführt.

C. Mahr.

Antimon, Zinn und Blei. Bei der volumetrischen Bestimmung des Antimons (besonders in kupferreichen Legierungen) durch Titration mit Permanganat nach W. H. Low¹⁾ u. a. zersetzen A. Jílek und J. Vřešťál²⁾ 1 g der Legierung durch Erhitzen mit 19 ccm konz. Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 6 g Ammonchlorid versetzt und zur Vertreibung des Schwefeldioxyds (und des Arsens. W. M. H.) 3–5 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit weiteren 10 g Ammonchlorid, bei Gegenwart von mehr als 0,2 g Antimon oder, wenn beim Aufschluß viel Schwefelsäure wegging, außerdem noch mit 5 ccm konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm und titriert die auf 4–8° C abgekühlte Lösung mit auf Oxalsäure eingestellter genau 0,1 n-Permanganatlösung. Bei Gegenwart von größeren Mengen Kupfer (0,4–0,8 g) setzt man zur besseren Erkennung des Umschlagspunktes 10%ige Kobaltsulfatlösung zu, bis die störende blaue Kupferfarbe beseitigt ist.

Bei der Ausführung der colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Antimon in Kupfer nach S. G. Clarke³⁾, die auf einer Farbenreaktion des Antimons mit Pyridin beruht, empfehlen A. A. Wassiljew und M. E. Schub⁴⁾, eine Abkühlung der zu colorimetrierenden Lösung vorzunehmen, um die Färbung besser haltbar zu machen. Der färbende Körper läßt sich auch mit Amylalkohol extrahieren, wodurch man die Reaktion noch verfeinern kann. Bei den vor-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 66 (1907); vergl. diese Ztschrft. **57**, 565 (1918). — ²⁾ Chem. Listy Vědu Průmysl **28**, 132 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2051 (1935). — ³⁾ Analyst **53**, 373 (1928); vergl. diese Ztschrft. **80**, 379 (1930). — ⁴⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 560 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1340 (1934).

bereitenden Arbeiten zum Konzentrieren des Antimons ergeben die Verfahren mit Manganoxydhydrat und Eisenoxydhydrat bei Antimonmengen von 0,001–0,004% gleichwertige Resultate.

Für die Bestimmung des Zinns in Lagermetallen lösen L. G. Bassett und L. F. Stumpf¹⁾ nach den Angaben von R. L. Hallett²⁾ die Probe zusammen mit 0,1 g Antimon auf und titrieren mit 0,1 n-Cerisulfatlösung. Als Indikator benutzen sie 5 *ccm* einer Lösung von 1 g löslicher Stärke und 10 g Kaliumjodid in 100 *ccm*. Nach dieser Arbeitsweise fanden die Verfasser bei Anwendung von 0,1 g reinstem Zinn Differenzen von 0,1–0,6 mg Sn. In zwei Lagermetallen mit 10,94 und 88,24% Sn fanden sie bei Anwendung von 1, bzw. 0,1 g Substanz 10,89 bis 10,94, bzw. 88,06–88,58% Zinn.

Für die Bestimmung von Blei in antimon- und zinnhaltigen Erzen raucht L. Cudroff³⁾ 1 g Erz mit 3,5 g Kaliumbisulfat und 15 *ccm* Schwefelsäure ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde kühlt man ab, setzt 100 *ccm* Wasser und 5 Tropfen Weinsäurelösung zu und kocht 10 Minuten. Darauf kühlt man 2 Stunden lang in Eis, filtriert das Bleisulfat ab, löst es in Ammonacetat und bestimmt das Blei als Chromat.

W. M. Hartmann.

Zink. Eine volumetrische Bestimmung des Zinks gründet A. Chiarottino⁴⁾ auf die Umsetzung von Zinksulfid mit Quecksilberchlorid, wobei metallisches Quecksilber, Quecksilbersulfid und Zinkchlorid entstehen ($\text{Zn S} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgS} + \text{ZnCl}_2$). Das löslich gewordene Chlor-Ion wird dann volumetrisch mit Silbernitrat bestimmt.

Man löst 0,5–1 g Zink oder Zinkoxyd in einer genügenden Menge verdünnter Salz- oder Salpetersäure, fällt die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtriert und verkocht den Schwefelwasserstoff im Filtrat. Man oxydiert mit Salpetersäure und fällt das Eisen usw. mit Ammoniak. Der Niederschlag wird ausgewaschen und das Filtrat auf 250 *ccm* gebracht. Ein Teil dieser Lösung, entsprechend 0,08–0,1 g Zn, wird mit Essigsäure angesäuert, wenn nötig auf 50 *ccm*, aber nicht darüber, verdünnt und dann heiß längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis die Lösung über dem Niederschlag klar wird. Der Niederschlag von Zinksulfid wird auf ein dichtes 9 *cm*-Filter abfiltriert und unter Dekantieren mit im ganzen 35–40 *ccm* Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag trocknet man auf Filtrierpapier, bringt es dann in ein 250 *ccm*-Kölbchen, fügt genügend frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberchlorid zu, erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbad, setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, filtriert durch ein Faltenfilter und wäscht dieses mit Wasser auf Chlorreaktion aus. Zu dem Filtrat samt Waschwasser gibt man einige Tropfen Salpetersäure, 40–50 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und titriert den Überschuß davon mit Ammonrhodanid und Ferrialaun als Indikator zurück.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 477 (1934). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 1087 (1916); vergl. auch diese Ztschrft. **61**, 113 (1922).

³⁾ Chemist-Analyst **22**, 6 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1083 (1934).

— ⁴⁾ Industria chimica **9**, 468 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1655 (1934).

Zu der Zinkbestimmung nach der Ferrocyankalium-Methode bemerkt W. F. Pond¹⁾; daß der Endpunkt der Titration deutlicher erkennbar wird als sonst, wenn man mit Uranyl-nitratlösung auf einer mit Paraffin überzogenen Glasplatte tüpfelt, wobei kugelförmige Tropfen entstehen.

G. Spacu und C. Gh. Macarovici²⁾ bestimmen das Zink indirekt nach der Pyridin-Methode. Die Zinklösung wird mit einer gemessenen Menge 0,1 n-Ammonrhodanidlösung und 0,5–1 *ccm* Pyridin versetzt, gut durchgeschüttelt und nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und gemischt. Man filtriert durch ein trocknes Filter in eine trockne Bürette, läßt die ersten 10 *ccm* des Filtrates weglaufen, mißt dann ein weiteres bestimmtes Volumen ab, das man mit Salpetersäure ansäuert und mit 0,1 n-Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Den Silberüberschuß kann man dann nach Volhard mit der bereits benutzten Ammonrhodanidlösung und Ferrialaun zurücktiterieren oder man titriert den Rhodanidüberschuß direkt mit Silberlösung unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indikator zurück. Die Lösung darf hier aber nur ganz schwach sauer sein. Bei der Neutralisation des Pyridins verwendet man zweckmäßig Dinitrophenol als Indikator.

Die Bestimmung des Gesamtzinkgehaltes in Zinkaschen, Zinkrückständen und Zinkoxyd gibt bei der volumetrischen Ausführung und mit reinen Materialien nach der Methode des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute³⁾ zufriedenstellende Ergebnisse, nicht aber mit Proben von zinn-antimon-kupferhaltigen Rückständen, die außerdem noch bis zu 20% Blei enthalten, und besonders nicht mit solchen Proben, die organische Substanzen (Kohle) enthalten.

Für die Analyse dieser unreinen Materialien hat C. Boy⁴⁾ eine Arbeitsweise ausgearbeitet, durch welche die die Titration störende Substanz vollständig beseitigt und außerdem durch vorheriges Abfiltrieren des Bleisulfats nur ein geringer, leicht zinkfrei zu waschender Schwefelwasserstoffniederschlag erhalten wird.

12,5 g Material werden mit 100 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) vorsichtig unter Erwärmen behandelt, dann mit 100 *ccm* Wasser verdünnt und heiß in einen Liter-Meßkolben klar filtriert. Sollte die Filtration durch ausgeschiedene, gelatinöse Kieselsäure erschwert werden, so gibt man während des Filtrierens zu der heißen Lösung ein wenig Fluorwasserstoffsäure. Das Filter mit dem Unlöslichen gibt man in das Aufschlußgefäß zurück, gibt ein Gemisch von 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 25 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu und erhitzt bis zum starken Rauchen. Die schwärzlich gewordene Lösung erhitzt man dann weiter unter tropfenweisem Zusatz (aus einer Tropfflasche) des vorher angeführten Salpeter-Schwefelsäuregemisches (2 : 1), bis sie wasserhell

¹⁾ Chemist-Analyst **22**, 4 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1082 (1934). — ²⁾ Bul. Soc. Stiinte Cluj **8**, 129 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1422 (1935). — ³⁾ Ausgewählte Methoden, 2. Auflage, S. 320 (1931). —

⁴⁾ Metall u. Erz **31**, 357 (1934).

geworden ist. Das Oxydationsgemisch läßt sich ohne Verspritzungsgefahr in die heiße Lösung eintropfen. Meist bleibt nur noch ein unbedeutender unlöslicher Rückstand, und man kann die mit Wasser verdünnte und aufgekochte Lösung ohne weiteres mit der Hauptlösung vereinigen, nötigenfalls filtriert man sie dazu.

Die Gesamtlösung wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgemischt, und durch Filtration durch ein trocknes Faltenfilter von dem ausgeschiedenen Bleisulfat usw. befreit. 100 *ccm* der klaren Lösung = 1,25 *g* Einwage behandelt man dann mit kleinen Abänderungen weiter, wie dies S. 295 A und folgende der „Ausgewählten Methoden“ angegeben ist.

Man dampft mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) vollständig zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 30 *ccm* Wasser auf, kocht auf, versetzt mit 65 *ccm* gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und erwärmt gelinde, bis sich die Fällung klar abgesetzt hat. Dann filtriert man in einen 500 *ccm*-Meßkolben und wäscht mit einer lauwarmen Mischung von 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und etwa 50 *ccm* gesättigtem H_2S -Wasser in 1000 *ccm* gut aus. Den Schwefelwasserstoff verjagt man durch Kochen (Siedesteinchen), dann setzt man zu der noch heißen Lösung 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4), falls mit Natriumsulfid, oder 5 *ccm* 3%iger H_2O_2 -Lösung, falls mit Ferrocyanium titriert werden soll. Nach dem Erkalten fügt man 60 *ccm* Ammoniak (D 0,91) zu und bei Gegenwart von viel Mangan noch etwas Wasserstoffsuperoxyd. Am nächsten Tag füllt man zur Marke auf, mischt, filtriert durch ein trocknes Faltenfilter und nimmt je 200 *ccm* für die Titration. Ist mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert worden, so setzt man vor jeder Titration 5 *ccm* 10%ige Natriumsulfatlösung zu. Wenn nichts anderes angegeben wird, ist ein Eisenausgleich beim Titer wegen des meist geringen R_2O_3 -Gehaltes der Zinkrückstände nicht notwendig.

Bei Bestimmung des nur in Salpetersäure löslichen Zinks darf beim Aufschluß selbstverständlich keine Fluorwasserstoffsäure verwendet werden.

W. M. Hartmann.

Kupfer. Für die maßanalytische Bestimmung kleinerer Mengen von Kupfer schlägt E. Voyatzakis¹⁾ die Verwendung von Kalium-ZinnII-chlorid vor, daß gegenüber dem ZinnII-chlorid den Vorzug größerer Beständigkeit besitzt.

Das in Lösung befindliche Salz wird durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert, man arbeitet deshalb in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd, indem man zu der stark salzsauren Lösung vor Zugabe des Kalium-ZinnII-chlorids etwas Natriumbicarbonat zugibt. Die zu untersuchende Kupferlösung, die natürlich keine oxydierenden Substanzen enthalten darf, soll auch nicht mehr als 22 *mg* Kupfer in 100 *ccm* enthalten, andernfalls scheidet sich bei der Rücktitration mit Jodlösung KupferII-jodid ab.

Das Verfahren ist empirisch. Man löst eine gewogene Menge reinen Kupfers in Salpetersäure und Schwefelsäure und raucht bis zum völligen

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1356 (1934).

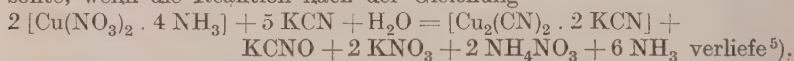
Austreiben der Nitrosen ab, oder man löst reines Kupfersulfat auf und verdünnt zu einem bekannten Volumen, von dem man einen Anteil = 20 mg Kupfer entnimmt, auf 100 ccm verdünnt und mit 100 ccm Salzsäure (D 1,19) versetzt. Unmittelbar darauf gibt man 1–2 g Natriumbicarbonat und anschließend etwa 0,3 g (genau gewogen) pulverisiertes Kalium-ZinnII-chlorid zu. In der sofort farblos werdenden Flüssigkeit titriert man den Reagensüberschuß mit 0,1 n-Jodlösung zurück, wobei man gegen das Ende der Titration Stärkelösung zugibt. Der Verfasser stellte bei Anwendung von je 20 mg Kupfer 20,2 bis 20,6 mg Kupfer fest.

Das Kalium-ZinnII-chlorid läßt sich leicht darstellen. Man löst 14,9 g ZinnII-chlorid in so wenig Wasser als möglich zu einer klaren Lösung; auf dieselbe Weise verfährt man mit 15,5 g Kaliumchlorid und gießt letztere Lösung zu der ersten, fügt etwas Salzsäure zu dem Gemisch und kühlt langsam ab. Wenn sich das Doppelsalz nicht sofort in großen abgestumpften Prismen abscheidet, konzentriert man die Mischlösung und läßt langsam abkühlen. Um Übersättigung zu vermeiden, schwenkt man dabei um, sobald die Temperatur 30° C erreicht hat.

A. Tettamanzi¹⁾ veröffentlicht als neue Schnellbestimmungsmethode für Kupfer das von J. Golse²⁾ stammende Verfahren, das Kupfer als die von G. Spacu³⁾ entdeckte Komplexverbindung Kupferpyridinrhodanid auszufällen und den Rhodanidüberschuß mit Silbernitrat und Ferrialaun und anschließend wieder mit Rhodanid zurückzutitrieren. Bei der Fällung des Kupfers soll der KSCN-Überschuß $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ mehr als erforderlich betragen. Das sonst befriedigende Resultate gebende Verfahren versagt jedoch bei Anwesenheit von Ni, Co, Mn, Zn und Cd, die auch schwerlösliche Verbindungen mit Pyridin eingehen.

Die volumetrische Kupferbestimmung mit Kaliumcyanid, die bei Betriebsanalysen Anwendung findet, wird durch Ammoniak und Ammonsalze beeinflusst, worüber eine Arbeit von Harbauer und Georgi⁴⁾ vorliegt.

Die Verfasser stellten zunächst den Reaktionsverlauf bei der Titration des Kupfers mit Kaliumcyanid fest und verwendeten hierzu eine Kaliumcyanidlösung, von der 1 ccm genau 10 mg Kupfer entsprechen sollte, wenn die Reaktion nach der Gleichung



In einer Lösung von 27 g Kaliumcyanid (zur Analyse) im Liter wurde der KCN-Gehalt sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch zu 26,44 g/l gefunden, das Produkt enthielt also 98,3% KCN. Zur Einstellung dieser Lösung diente eine aus reinstem Kupfer hergestellte salpetersaure Lösung mit einem Gehalt von 9,860 g Cu/l. 10 ccm dieser

¹⁾ Industria chimica 9, 609 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1811 (1934). — ²⁾ Bull. soc. chim. de France [4] 49, 84 (1931); vergl. diese Ztschrft. 90, 449 (1933); 94, 45 (1933). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 64, 330 (1924). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 58, 712 (1934). — ⁵⁾ G. Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl., II, S. 206 (1905).

Lösung verbrauchten im Mittel von sechs Bestimmungen 13,40 *ccm* KCN-Lösung, entsprechend einem Verhältnis von 63,57 *g* Cu zu 228,3 *g* KCN. 1 Cu⁺⁺ reagiert demnach mit 3,5 KCN oder 2 Cu⁺⁺ mit 7 KCN. Die obige Gleichung kann also für die Titration nicht als Grundlage dienen und der Befund steht auch im Widerspruch zu der von W. Brüggemann¹⁾ ausgesprochenen Annahme des Reaktionsverlaufs von 1 Cu⁺⁺ mit 4 KCN. Eine salzarme Lösung, wie die bei diesen Versuchen verwendete liegt aber gewöhnlich nicht vor, sondern die zu untersuchenden Kupferlösungen enthalten meist Ammoniak und Ammonsalze in kaum bekannten Konzentrationen, von deren Bekanntsein das Gelingen der Titration aber abhängig ist, wie dies die nachstehenden Versuche beweisen.

Je 10 *ccm* der Cu-Lösung = 98,6 *mg* wurden mit steigenden Mengen von Ammoniak (D 0,93), desgleichen mit Ammonsalzen und auch mit beiden zusammen versetzt und titriert. Der KCN-Verbrauch stieg dabei gleichmäßig und proportional der wachsenden Ammoniakmenge, aber der Einfluß der Ammonsalze wirkte sich dagegen nur besonders stark aus bei Salzgehalten unter etwa 5 *g* 150 *ccm* Lösung, bei größerem Salzgehalt auch noch stetig, aber in geringerem Maße. Eine weitere Zugabe von 5 *g* Ammonnitrat verursachte dann nur noch einen Mehrverbrauch von rund 0,1 *ccm* KCN-Lösung, entsprechend 1 *mg* Cu. Ammoniak beeinflußt dagegen die Titration bei größeren Salzkonzentrationen noch stärker als bei kleineren oder allein für sich.

Bei der praktischen Anwendung der Methode im Betriebslaboratorium wird man also darauf zu achten haben, daß die zu titrierende Lösung von 150–200 *ccm* mindestens 5 *g* Ammonsalz und so wenig als möglich freies Ammoniak enthält. Hält man diese Bedingungen auch bei der Kupferlösung ein, mit der die Kaliumcyanidlösung empirisch eingestellt wird, so wird die Zuverlässigkeit der Methode bedeutend erhöht und erreicht fast die Genauigkeit der elektrolytischen Bestimmung. Der Titer der Kaliumcyanidlösung bleibt wochenlang unverändert, wenn die Lösung kühl und dunkel aufbewahrt wird.

Bei der cyanometrischen Kupferbestimmung dürfen natürlich auch keine Metalle anwesend sein, die mit CN⁻ Komplexverbindungen eingehen, auch nicht, wenn diese Fremdmetalle als wasserunlösliche Verbindungen anwesend sind. So fanden z. B. die Verfasser in Lösungen, die geringe Mengen von Bleicarbonat oder -hydroxyd suspendiert enthielten, bei einem Gehalt von 6–27% Cu im Mittel 0,5% Cu zuviel; in bleifreien Lösungen mit 1–37% Cu betrug die Abweichung im Mittel nur 0 bis 0,1%, unabhängig von der Kupfermenge.

Die auf Aluminiumwalzdraht sitzenden Kupferfitter, die auch mit einer Lupe erkennbar sind, lassen sich nach H. Röhrig²⁾ auf chemischem Weg ziemlich rasch feststellen, wenn man den Draht den Dämpfen von Ammoniak aussetzt. An den kupferhaltigen Stellen sind dann nach 24 Stunden blaue Flecken sichtbar. Setzt man den Draht

¹⁾ Chem. Ztg. 57, 863 (1933). — ²⁾ Aluminium 17, 149 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 952 (1935).

einige Minuten der Einwirkung von Dämpfen warmer Salpetersäure und dann Ammoniakdämpfen aus, so geben die entstehenden blauen Flecken der Kupferoxydammoniakverbindung den größten Teil der Kupfereinschlüsse an. Taucht man den Draht in Salpetersäure (D 1,4), so entstehen an den kupferhaltigen Stellen spätestens nach 5 Minuten grüne Schlieren. Aluminium selbst geht dabei kaum in Lösung und auch nicht das im Aluminium selbst enthaltene Kupfer. Dampft man die Salpetersäure ein, so läßt sich das Kupfer mit Leichtigkeit qualitativ nachweisen und bei größeren Mengen auch quantitativ bestimmen. An einem 5 m langen Aluminiumdraht wurden auf die letzte Art 3 mg Kupferfitter festgestellt.

W. M. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Mehl und Mehlerzeugnissen. H. Engelke¹⁾ bespricht die Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode und ihre Bedeutung für die Müllerei- und Bäckereipraxis. Ausgehend von der Tatsache, daß die Qualität eines Weizenmehles hauptsächlich bedingt ist durch sein Gashaltungsvermögen (Brotvolumenausbeute) und sein Gasbildungsvermögen (Gärkraft), hat der Verfasser eine Methode ausgearbeitet, die diesen beiden Punkten Rechnung trägt. Benutzt wird eine aus Gärgefäß, selbsttätig aufschreibender Waage und Registrierapparat bestehende Apparatur (D. R. P. a., von Hegershoff, Leipzig, zu beziehen). Im Gärgefäß befindet sich ein Teesieder, der mit Kontaktthermometer verbunden ist. Diese Vorrichtung dient der richtigen Temperierung des im Gefäß befindlichen Wassers. Das Gefäß trägt seitlich eine Auslauföffnung, aus der das durch die Gärung verdrängte Wasser in ein Auffanggefäß abtropft. Dieses Gefäß steht unmittelbar in Verbindung mit einer Waage, deren Veränderungen kurvenmäßig registriert werden. Zur Untersuchung werden 100 g Mehl mit 50 g Wasser und 2,5 g Hefe zu einem Teig verarbeitet. Der Teig wird zu vier gleich großen Kugeln geformt und so lange geknetet, bis er gleichmäßig ist. Die vier Kugeln werden dann in das oben beschriebene Gefäß gebracht, das darauf verschlossen wird. Jede Volumveränderung macht sich durch das abtropfende Wasser bemerkbar. Die Wassertemperatur beträgt 32,5°. Der Verlauf der Gärung wird durch das entstehende Kurvenbild wiedergegeben. Die automatisch gezeichneten Kurven beantworten dem Bäcker die Frage, wie groß überhaupt das mögliche Brotvolumen ist und welche Gärzeit notwendig ist, um das größte Brotvolumen zu erhalten.

In einer weiteren Arbeit beantwortet H. Engelke²⁾ die Frage, ob die Feststellung der Gärkraft durch die Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode möglich ist, mit ja. Allerdings stellt

¹⁾ Mühlenlaboratorium 4, 98 (1934). — ²⁾ Mühlenlaboratorium 4, 138 (1934).

die ermittelte Gärkraft nur einen Teil der wirklichen Gärkraft dar. 11,4% der gebildeten Gärgase werden innerhalb der ersten Stunde an das Wasser abgegeben und von ihm absorbiert, somit also nicht gemessen.

H. Engelke¹⁾ hat dann auch die Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode mit dem Backversuch verglichen. Er kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Die Gärkraft der Schrote wird bei einer 2%igen Salzzugabe, bezogen auf die Schrotsubstanz, erheblich vermindert, während die Gärkraft der Hefe durch die Salzzugabe nicht verändert wird, was darauf hindeutet, daß Kochsalz die diastatische Kraft des Schrotes vermindert. Die Teigfestigkeit der Schrote wird dagegen durch die Kochsalzzugabe gesteigert, was wahrscheinlich auf eine Verminderung der proteolytischen Kraft zurückzuführen ist; aber auch die Zähigkeit des Klebers spielt dabei eine Rolle. Zwischen Backversuchen und Gashaltungszahlen der Göttinger Methode wurde nicht nur Parallelität beobachtet, es ließ sich darüber hinaus auch das Backvolumen an den Gashaltungszahlen direkt berechnen. Zu dieser Berechnung wurde folgende Formel benutzt: Ursprüngliches Volumen des Teiges + Gashaltungsvermögen des Teiges = Gebäckvolumen. Sinkt die Teigfestigkeitszahl der Schrote unter 20, so werden nach dem Backen Risse in der Kruste beobachtet.

Eine genaue Anweisung zur Bestimmung der Backfähigkeit des Getreides im Laboratorium gibt P. Barbade²⁾. Seine Angaben, die im Original nachzulesen sind, beziehen sich auf die zum Vermahlen notwendige Apparatur, die Plansichter usw.

E. Berliner³⁾ hat die Frage, wie weit man die voraussichtliche Backfähigkeit eines Weizenmehles durch analytische Methoden ohne Backversuch bestimmen kann, dahingehend beantwortet, daß nach seinen Erfahrungen die Backzahl nach M. P. Neumann aus den Hauptqualitätseigenschaften der Weizenmehle, nämlich der Kleberqualität (Kleberquellzahl), der Klebermenge und aus der Maltosezahl mit guter Annäherung errechnet werden kann. Bezeichnet man die Klebermenge mit K, die Quellzahl mit Q und die Maltosezahl mit Z, so ergibt sich für die Backfähigkeit B folgende Gleichung:

$$B = c \times \log K + d \times \log Q + e \log Z.$$

Die Werte c, d, e sind Konstanten, die sich aus vorliegenden Maßstäben und graphischen Darstellungen ergeben. Da der Einfluß der Klebermenge gegenüber dem der Kleberqualität zurücktritt, ist c klein.

Mit den Beziehungen zwischen Feinheitsgrad und Backfähigkeit, insbesondere der Gärkraft der Weizenmehle, hat sich W. Kranz⁴⁾ befaßt. Es wurde festgestellt, daß die Korngröße der Mehlteilchen die diastatische Kraft und die Gärentwicklung der Teige stark beeinflußt. Zu weitgehender Auflösung der Mehlteilchen sind Grenzen gesetzt durch die Beschaffenheit des Weizens. Um eine Teigstabilität zu gewährleisten, muß Inlandsweizen griffiger sein als Manitoba-weizen.

¹⁾ Mühlenlaboratorium 4, 175 (1934). — ²⁾ Ann. falsific. 27, 476 (1934). — ³⁾ Mühlenlaboratorium 4, 90 (1934). — ⁴⁾ Mühlenlaboratorium 4, 170 (1934).

Earl B. Working¹⁾ hat die Wasseraufnahmefähigkeit vom Mehl mittels der Superzentrifuge bestimmt. Man suspendiert Mehl in Wasser und digeriert 30 Minuten lang. Man kann dann die absorbierte Wassermenge nach Entfernung des überschüssigen Wassers mit der Superzentrifuge bestimmen. Diese Wassermenge entspricht dem im Backversuch zum Teigmachen notwendigen Wasseranteil.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Eiweißsubstanzen von Getreidemehlen beschreiben M. Javillier und D. Djelatidès²⁾. Die Verfasser bestimmen folgende vier Eiweißfraktionen: 1. die in Chlorwasser löslichen Proteine (Albumine, und Globuline), 2. die in 70%igem neutralen Alkohol löslichen Proteine (Gliadin), 3. die in 70%iger alkoholischer Kalilauge löslichen Proteine (Natur unbekannt) und 4. die restlichen Proteine, die dem Glutinin entsprechen. Für die Qualität eines Weizenmehles ist der Quotient

Stickstoff der Fraktion 2

Stickstoff der Fraktion 3

maßgebend. Schlechte Mehle zeigen Werte zwischen 3 und 4, gute Mehle solche zwischen 1 und 2, zweifelhafte solche zwischen 2 und 3.

Natalie P. Kosmin und Antonia I. Popzowa³⁾ haben sich mit dem Gliadin-Gluteninverhältnis im Kleber verschiedener Qualität beschäftigt. Die Versuche sprechen dafür, daß das Gliadin-Gluteninverhältnis eine viel geringere Wirkung auf die Kleberbeschaffenheit ausübt als einige andere, diesen Eiweißkomplex beeinflussende Faktoren. Bei der Lagerung der Mehle tritt gleichzeitig mit dem Übergang des Klebers in einen andern Qualitätstypus eine Verminderung seines Wasserbindungsvermögens ein, die durch die Anhäufung freier ungesättigter Fettsäuren bedingt ist. Entfernt man die Fettsäuren durch Äther, so gewinnt der Kleber seine ursprünglichen Eigenschaften (u. a. auch sein Wasserbindungsvermögen) zurück.

Für den Backversuch schlägt P. Lütkeke⁴⁾ folgende Anordnung vor: $\frac{1}{2}$ l Wasser wird nach Zusatz von 10 g Salz und 20 g Hefe mit 920–980 g Mehl je nach Wasseraufnahmefähigkeit zu einem mittelfesten Teig verarbeitet. Nach 30–40 Minuten Gärzeit durchstößt man den Teig und wägt 400 g davon ab. Man verarbeitet diese 400 g dann zu einem Rundstück, stellt auf Gare und schiebt bei Vollreife ein. Den Teigrest läßt man weitere 30–50 Minuten stehen, wobei er je nach Zeitdauer nochmals durchstoßen werden kann. Dann wird er in zwei Stücke von je 400 g aufgeteilt und in derselben Weise wie die ersten 400 g behandelt. Ein Stück wird bei Vollreife eingeschoben, während das andere 20–30 Minuten länger auf Gare stehen bleibt. Aus dem Ergebnis dieses dreifachen Backversuchs kann darauf geschlossen werden, ob ein Mehl nur eine geringe Vorgare verträgt und schnell verarbeitet werden muß, oder ob man zur vollen Entwicklung des Teiges eine längere Vorgare

¹⁾ Cereal Chemistry 11, 567 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 169 (1935). — ²⁾ Bull. de la soc. de chim. biol. 16, 1542 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1949 (1935). — ³⁾ Mühlenlaboratorium 4, 154 (1934). —

⁴⁾ Mühlenlaboratorium 4, 68 (1934).

benötigt, bzw. ob das Mehl eine genügende Standfestigkeit auf Übergare besitzt.

Borasio und De Rege¹⁾ beschreiben einen Apparat zur Qualitätsbestimmung der Mehle, das sogenannte Pneumodynamometer. Der Apparat hat den Zweck, die Zähigkeit, die Elastizität und die Dehnbarkeit einer teigartigen Masse, die für Luft undurchlässig und zu dünnen Blättern ausziehbar ist, zu bestimmen. Erfasst werden sowohl die Eigenschaften des Mehles als auch diejenigen des darin enthaltenen Klebers.

Zur Trockenkleberbestimmung, die genauere Gewichtsdaten liefert als die Naßkleberbestimmung, empfiehlt V. Hafner²⁾ die Ermittlung des Wassergehaltes des Naßklebers nach der Tetrachloräthan-Methode³⁾, bei der auch eine Beurteilung der Eigenschaften des Naßklebers möglich ist. Auch können aus Größe und Farbe des aufgequollenen Klebers Rückschlüsse auf die Qualität und Backfähigkeit des Mehles gezogen werden.

J. Panopoulos und J. Megalooikonomou⁴⁾ bringen folgende Methode zur Bestimmung des Säuregrades in Vorschlag: 10 g Mehl werden mit 100 *ccm* eines Gemisches von 70 *ccm* 96%igem Alkohol und 30 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser bei 20–30° 1 Stunde unter öfterem Schütteln digeriert. 50 *ccm* des Filtrats werden dann gegen Phenolphthalein titriert.

D. B. Scott⁵⁾ hat sich mit der Bestimmung von Benzoylsuperoxyd in Mehl befaßt. Er empfiehlt, das Benzoylsuperoxyd in Form der Benzoesäure zu ermitteln. 500 g Mehl werden mit Alkohol extrahiert, der filtrierte Auszug wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt und die gebildete Benzoesäure überdestilliert. Das mit Natronlauge alkalisch gemachte Destillat wird eingengt, mit Zinnchlorür und Alaun entfärbt und nach Zusatz von Natronlauge und Calciumcarbonat geschüttelt. Man zentrifugiert dann ab und filtriert. Man dampft wieder ein, säuert an und destilliert in 1,5 *ccm* n-Natronlauge. Man dampft das Destillat zur Trockne und führt mit dem Rückstand die Mohlersche Reaktion aus.

B. Otterström⁶⁾ hat die Bestimmung des Aschegehaltes in Müllereiprodukten nach der Magnesiumacetat-Methode in der Weise durchgeführt, daß auf eine bestimmte Mehlmenge ein *ccm* mehr an Magnesiumacetatlösung zugesetzt wird als Gramme angewendet wurden. Man verascht in einem elektrischen Ofen, der mit Pyrometer versehen ist, nachdem man außerhalb des Ofens verkohlt hat. Die Veraschungstemperatur des Ofens soll 650–800° betragen.

¹⁾ Mühlenlaboratorium 4, 78 (1934). — ²⁾ Mühlenlaboratorium 4, 74 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 88, 41 (1932). — ⁴⁾ Praktika 8, 327 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1221 (1934). — ⁵⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 17, 302 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1543 (1934). — ⁶⁾ Suomen Kemistilehti 7, 76 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2461 (1934).

Zur Bestimmung der Asche von ungesalzenem Brot werden von D. E. Dall'Eco¹⁾ folgende Methoden empfohlen: 1). 5 g zerriebene Krume werden nacheinander mit 10 ccm 0,1 n-Natronlauge und 10 ccm Magnesiumacetatlösung (11,0 g Magnesiumacetat + 50 ccm Glycerin + 2,5 ccm 40%iges Formalin gelöst zu 500 ccm) durchgearbeitet. Nach Abputzen des verwendeten Glasstabes mit Filtrierpapier erhitzt man 15 bis 20 Minuten auf dunkle Rotglut und brennt in 2 Stunden weiß. Die gewogene Asche wird vorsichtig in 50 ccm 0,1 n-Salpetersäure gelöst. Nach Wegkochen der Kohlensäure titriert man mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylorange zurück. Hierauf setzt man 2 ccm neutrale 40%ige CaCl_2 -Lösung zu und titriert gegen Phenolphthalein auf Rosa weiter. Die Rosafärbung wird durch 1 Tropfen verdünnter Essigsäure beseitigt und darauf das Chlor gegen Kaliumchromat titriert. 2). 5 g Krume werden in einer Platinweinschale mit 15 ccm MgCl_2 -Lösung (10,094 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf 500 ccm) durchgerührt. Nach 10 Minuten wird im Muffelofen bei dunkler Rotglut weiß gebrannt. Man durchfeuchtet hierauf die Asche und verascht nochmals. Nach Feststellung des Gewichtes durchfeuchtet man mit Wasser, löst in 10 ccm n-Salpetersäure und titriert nach Zugabe von 50 ccm 0,1 n-Natronlauge, Phosphorsäure und Chlor wie unter 1).

J. Kulman²⁾ empfiehlt eine Methode zur Bestimmung der Bromate in Mehlen, die sich als Reagens der mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung bedient: In ein besonderes, aus Bronze bestehendes Zentrifugenrohr (Abb. 24), dessen Teile A und B unter Gummidichtung zusammengeschraubt sind, gibt man 40 g Mehl und 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Man zentrifugiert 5 Minuten bei 2000—2500 Umdrehungen in der Minute, schraubt dann die Teile A und B auseinander, bringt die in B befindliche Flüssigkeit in einen mit Glasstöpsel versehenen Erlenmeyerkolben und spült die am Boden von B angesammelten Bromatkrystalle mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ nach. Hierauf filtriert man durch einen Goochtiiegel, entfettet mittels 30 bis 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, bringt die Krystalle in den Erlenmeyerkolben zurück, versetzt mit 30 ccm Wasser, 10 ccm 2%iger Kaliumjodidlösung und 10 ccm 10%iger Salzsäure. Nach 5 Minuten titriert man das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,01 n-Thiosulfatlösung. 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,28 mg Kaliumbromat.

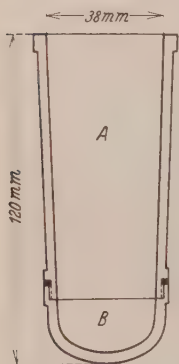


Abb. 24.

E. Berliner³⁾ weist auf die früher⁴⁾ schon mitgeteilte Tusch-Methode zum Nachweis von Weizenmehl in Roggenmehl hin. Die Methode wird in der Weise durchgeführt, daß man auf dem Objektträger etwas Mehl mit einer Mischung von 1 Tropfen destilliertem Wasser

¹⁾ Annali Chim. Appl. **24**, 112 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3328 (1934). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 375 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 643 (1934). — ⁴⁾ Ztschrft. f. d. ges. Mühlenwesen **5**, 21 (1928); vergl. diese Ztschrft. **80**, 394 (1930).

und 1 Tropfen chinesische Tusche verreibt. Bei Weizenteilen sieht man bei 50—100facher Vergrößerung die Mehlteilchen als scharf begrenzte halbdurchsichtige Körper auf schwarzem Grunde, während Roggenmehlteilchen sich mit einem schleimig erscheinenden Hof umgeben und außerdem durchsichtiger und leerer aussehen als Weizenteilchen. Der Verfasser hält diese Methode für den bequemsten und zuverlässigsten Weizen- oder Roggenmehlnachweis.

V. I. Salminen¹⁾ hält die Trifruktosan-Methode von R. Strohecker²⁾ für die finnischen Mählprodukte zur Bestimmung der Menge von Roggen und Weizen in finnischen Mischmehlen nicht für anwendbar mit Rücksicht darauf, daß die finnischen Produkte in ihren Reduktionswerten stark variieren.

J. Žaková und J. Žák³⁾ empfehlen die Schnellbestimmung der Ausmahlung aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wäßriger Mehlauszüge. Die Verfasser fanden, daß, worauf ich schon vor einigen Jahren⁴⁾ hingewiesen habe, die spezifische Leitfähigkeit wäßriger Auszüge mit zunehmendem Ausmahlungsgrad ansteigt, so daß sie diese Methode in ähnlicher Weise, wie es schon von mir geschehen, als Maß für den Ausmahlungsgrad verwenden.

M. C. Markley⁵⁾ hat die Größe der Mehlteilchen nach der Sedimentationsmethode bestimmt. Hierzu wird eine getrocknete und gewogene Aluminiumschale in 200 ccm einer Flüssigkeit bekannter Dichte und Viscosität austariert. 5 g Mehl werden dann mit dieser Flüssigkeit in einem Erlenmeyerkolben 1 Minute tüchtig geschüttelt. Man gießt die Suspension in das Gefäß, in das die Schale eingesenkt ist, und bestimmt durch Wägen in bestimmten Zeitabständen die Menge des auf der Schale angesammelten Mehles, bis schließlich alles Mehl abgesetzt ist. Aus den Ergebnissen werden Sedimentationskurven aufgezeichnet.

W. H. Cook, J. W. Hopkins und W. F. Geddes⁶⁾ haben die Schnellwasserbestimmung im Korn nach der Luftofenmethode (130°) und nach der Methode von E. Brown und J. W. T. Duval⁷⁾ mit der Vakuummethode⁸⁾ verglichen. In allen drei Fällen wird der Wassergehalt zu niedrig gefunden. Allerdings kann der Wert korrigiert werden. Die genauesten Werte liefert die Brown-Duval-Methode. Von großem Einfluß ist die zum Schroten verwendete Apparatur.

Den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Wasserbestimmung der Mehle hat L. Pap⁹⁾ nachgeprüft. Da sich zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Wassergehalt einer Substanz ein Gleichgewicht einstellt, können Substanzen mit Gelstruktur in wasserhaltiger

¹⁾ Suomen Kemistilehti 7, A, 68 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 169 (1935). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 92, 53 (1933). — ³⁾ Chem. Obzor 9, 85 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 169 (1935). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 71, 357 (1927). — ⁵⁾ Cereal Chemistry 11, 654 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1791 (1935). — ⁶⁾ Canad. Journ. Res. 11, 264 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 644 (1935). — ⁷⁾ Vergl. diese Ztschrft. 71, 349 (1927). — ⁸⁾ Vergl. diese Ztschrft. 52, 59 (1913). — ⁹⁾ Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen 21, 149 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1543 (1934).

Atmosphäre nicht getrocknet werden. Bei Getreidearten wird hierdurch ein Fehler verursacht, der bei $105^0 \pm 0,3\%$, bei $95^0 \pm 0,45\%$, bei $115^0 \pm 0,2\%$ beträgt. Man kann die bei verschiedener Luftfeuchtigkeit und Trocknungstemperatur erhaltenen Werte nach folgender Formel umrechnen:

$$W_{105} = W_t + 0,48 (p_e/p_t - 0,97) + 0,007 (105 - t)$$

W_t = ermittelter %-Gehalt Wasser,

t = Trocknungstemperatur,

p_e = Wasserdampfdruck der Luft,

p_t = der zur Trocknungstemperatur gehörige Wasserdampfdruck in mm (bei $105^0 = 96$ mm).

Die Formel gilt für Mehle mit 11–15% Wassergehalt.

Zur Untersuchung der Menge löslicher Stoffe in Mehl, Teig und Brot haben A. G. Kuhlmann und O. N. Golossowa¹⁾ verschiedene Mehle unter gleichen Bedingungen mit Wasser ausgezogen und im Filtrat die Trockensubstanz refraktometrisch ermittelt. Es gingen in Lösung: bei Kartoffeln 1% der verwendeten Menge, bei Hafer 9%, bei Weichweizen 11,2%, bei Hartweizen 13,0%, bei Gerste 10,0%, bei Mais 15,2%, bei Roggen 20,4%, bei Sojabohnen 57,0%. Die Wasserbindungsfähigkeit steht im umgekehrten Verhältnis zu diesen Werten. Bei Roggen- und Weizenmehl steigt die Wasserbindungsfähigkeit mit dem Ausmahlungsgrad. Die wasserlöslichen Stoffe nehmen bei der Teigbereitung und beim Ausbacken zu, sie stellen einen gewissen Index der Hydrophilität des Mehles dar. Beim Altbackenwerden sinken die wasserlöslichen Stoffe.

Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung in Getreidearten berichten E. M. Heß und J. Märzinger²⁾. Die Substanz wird in einem kleinen Wägegläschen abgewogen und mit diesem in den Kolben gebracht. Zum Aufschluß wird mit Phosphorpentoxyd gesättigte konz. Schwefelsäure verwendet. Nach dem ersten Aufschäumen setzt man einige Tropfen konz. Wasserstoffsuperoxyd zu und kocht 1 Minute. Nach 2–3maligem Wasserstoffsuperoxydzusatz ist der Aufschluß in etwa 10 Minuten beendet.

G. Molin³⁾ bestimmt die Auswuchsschädigung von Roggen und Weizen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers. Ermittelt wird die diastatische Kraft. Die Mehl-Wasser-Suspension wird 10 Minuten bei 60^0 autolysiert. Mittels Eintauchrefraktometers wird dann die Menge der Stärkehydrolyseprodukte bestimmt.

Mit der Bestimmung der Stärke in Getreideprodukten haben sich P. Nottin und E. Dartois⁴⁾ befaßt. Nach den Versuchen der Verfasser sind die Differenzen zwischen den Analysen verschiedener Laboratorien in erster Linie auf die unvollkommene Hydrolyse der Stärke zurückzuführen. Besonders bei Verwendung von Salzsäure zur Hydro-

¹⁾ Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **21**, 234 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 975 (1935). — ²⁾ Brauer- u. Hopfenztg. Gambrinus **61**, 75 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1543 (1934). — ³⁾ Cereal Chemistry **11**, 153 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1702 (1934). —

⁴⁾ Ann. falsific. **27**, 595 (1934).

lyisierung muß die Hydrolyse sehr sorgfältig geführt werden, andernfalls wird entweder die gebildete Glucose zerstört oder die Hydrolyse bleibt unvollständig. Die Verfasser ziehen deshalb zur Hydrolyse 66%ige Schwefelsäure vor, da ihre Konzentration konstanter ist und da außerdem ein Überschuß davon die gebildete Glucose nicht zerstört. Schwefelsäure von 1 Vol.-%, die 1,8 g H_2SO_4 in 100 ccm enthält, genügt zur vollständigen Hydrolyse der Stärke bei 115–120° im Autoklaven.

Eine Methode zum Nachweis von Sojabohnenmehl in Handelsmehlen haben Ch. H. La Wall und J. W. E. Harrisson¹⁾ ausgearbeitet. Zum Nachweis benutzen sie die in Sojamehl enthaltene Urease. 0,5 g Substanz werden mit 5 ccm 2%iger Harnstofflösung versetzt, geschüttelt und 3 Stunden bei 40° gehalten. Bei Anwesenheit von Sojamehl tritt Ammoniakentwicklung auf. Nach 30 Minuten langem Erwärmen auf 25° kann man das Ammoniak auch direkt mit n-Schwefelsäure quantitativ erfassen. Zum mikroskopischen Nachweis behandelt man mit wäßriger Jodlösung, wobei sich Sojaaleuronatzellen gelb färben.

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen. Zur einfachen und bequemen Bestimmung des Fettes in der Milch schlägt. S. Repetto²⁾ folgendes Verfahren vor: In einem Gerberbutyrometer schüttelt man 10,5 ccm 6,5%ige Natronlauge, 1 ccm Isobutylalkohol und 10 ccm Milch 30 Sekunden lang; dann stellt man 8 Minuten ins Wasserbad bei 60–62°, schüttelt hierauf nochmals 20–30 Sekunden, setzt 3 bis 5 Minuten ins Wasserbad, zentrifugiert 4–5 Minuten und liest bei 60° ab. Die Werte dieses Verfahrens entsprechen innerhalb $\pm 0,15\%$ den Werten nach Gerber. Mischt man 10,0 ccm Natronlauge, 1 ccm Isobutylalkohol und 10,5 ccm Milch, so liegen die Werte durchschnittlich 0,14% höher, sie entsprechen dann den Werten nach Gottlieb-Röse.

Julius Müller³⁾ weist darauf hin, daß die Reduktaseprobe wegen der Verschiedenartigkeit der Bakterienflora der Milch nicht zur Ermittlung des Keimgehaltes herangezogen werden kann. Auch die Keimzahlbestimmung nach der Plattenzählmethode ergibt keinen einwandfreien Aufschluß.

Zum Nachweis nicht säuernder Milch verfährt G. A. Cox⁴⁾ wie folgt: Je 20 ccm normaler Milch und der zu prüfenden Milch werden im Reagensglas 15 Minuten bei 63° pasteurisiert. Nach dem Abkühlen setzt man 3 Tropfen gut gemischten Säureweckers zu und 1 Tropfen Methylenblaulösung. Nach dem Mischen bebrütet man bei 37°. Bei der Kontrolle tritt nach 2 Stunden Entfärbung auf, bei Gegenwart nicht säuernder Organismen hält sich die Farbe mehrere Stunden.

Den Nachweis der Peroxydase in saurer oder mit Konservierungsmitteln versetzter Milch erbringt A. Bycichin⁵⁾ in

¹⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 17, 329 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1543 (1934). — ²⁾ Lait 15, 15 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1793 (1935). — ³⁾ Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. 45, 85 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 493 (1935). — ⁴⁾ New Zealand Journ. Agric. 49, 231 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 494 (1935). — ⁵⁾ Chem. Listy Vědu Prumysl 28, 75 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1314 (1935).

der Weise, daß er zunächst mit 0,25 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, auf 10 *ccm* 0,7–1,0 *ccm* n-Schwefelsäure zusetzt und bei dem erhaltenen p_H -Wert (6,6–7,2) die Storchreaktion auf Peroxydase (Blaufärbung mit Paraphenylendiamin) ausführt. Die Gegenwart von Soda, Borat, Salicylsäure, Benzoesäure stört dann nicht.

Den Nachweis von Milchsäure in Milch und Rahm erbringen H. C. Troy und P. F. Sharp¹⁾ in folgender Weise: Zu 2 *ccm* Wasser, die 1,3 g Ammonsulfat enthalten, gibt man 125 *ccm* Milch und bringt bei 70° zur Koagulation. Man filtriert dann bei 20° und gibt zu 75 *ccm* Filtrat 4,5 *ccm* n-Schwefelsäure sowie 75 *ccm* Äther. Man schüttelt 2 Minuten aus. Zu der abgetrennten Ätherschicht setzt man 0,05 g Natriumbicarbonat, schüttelt um und gibt jetzt 1–2 *ccm* Wasser zu. Hierauf wird auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand 2mal mit Petroläther abgespült und wieder zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 1 *ccm* Wasser gelöst, die eine Hälfte der Lösung wird bis auf 0,25 *ccm* verdampft, in der Kälte mit 2,5 *ccm* Schwefelsäure versetzt, 13/4 Minuten in siedendes Wasser gebracht und in der Kälte mit 1 Tropfen 10%iger alkoholischer, aldehydfreier Guajacollösung versetzt. Eine innerhalb 5 Minuten auftretende Purpurrotfärbung zeigt Milchsäure an. Noch 0,002% Milchsäure sind danach erfaßbar.

Vasily Kniaseff²⁾ hat die Babcockmethode zur Bestimmung des Fettes in Eiscreme abgeändert. Als Lösungsmittel wird eine alkalische Natriumtartrat-Ammoniumsulfatlösung und als Mittel zum Abscheiden des Fettes eine äthylbutylalkoholische Äther-Petrolätherlösung mit Ammoniak verwendet.

W. J. Caulfield und W. H. Riddell³⁾ haben den Einfluß einiger Faktoren auf die Gerinnungsprobe von Hill⁴⁾ untersucht. Den größten Einfluß zeigt die Temperatur. Auch das Zeitintervall zwischen Zusatz des Koagulans und Schneiden des Quarks ist von Einfluß. Bei Milch mit mittlerer Gerinnungstension wurde der auffallendste Einfluß festgestellt. Vermindert man die Menge der Pepsin-Calciumchloridlösung unter die Angaben von Hill, so erhält man höhere Werte und umgekehrt. Bei geübten Prüfern sind die Unterschiede der nach der Hillmethode erhaltenen Werte meist klein.

J. Delorme⁵⁾ beschreibt einen praktischen Apparat zur Bestimmung des Fettes im Labcasein: 10 g Caseinpulver werden mit 20 *ccm* Salzsäure aufgeschlossen; die Lösung wird 20 Minuten im Sieden gehalten und mit 50 *ccm* Wasser versetzt. Die Mischung wird mit 5 *ccm* Äther ausgeschüttelt. In einem aliquoten Teil der Ätherlösung bestimmt man dann das Fett.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes im Quark empfiehlt

¹⁾ Journ. Dairy Sci. **17**, 759 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1951 (1935). — ²⁾ Ice Cream Trade Journ. **30**, 29 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1950 (1935). — ³⁾ Journ. Dairy Sci. **17**, 791 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1792 (1935). — ⁴⁾ Utah Agr. Experim. Station, Bull. **227** (1931). — ⁵⁾ Lait **15**, 36 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1793 (1935).

S. Rauschning¹⁾ an Stelle der Probe von A. Schaeffer²⁾ den Quarkprober nach H. Butenschön, bei dem die Eisenfärbung nicht mit dem unbeständigen Ammoniumsulfid, sondern mit Kaliumrhodanid und Salzsäure hervorgerufen wird.

M. Miethke und H. Finzenhagen³⁾ bestimmen Kalium in der Milch und in Milcherzeugnissen mikroanalytisch in folgender Weise: Sie fällen Kalium als $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ nach L. Jendrassik und J. Szé⁴⁾. Die Lösung dieses Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure wird mit einer Lösung von Ammoniumrhodanid in Aceton versetzt und die vom komplexen Alkalikobaltrhodanid herrührende Blaufärbung stufenphotometrisch gemessen. Bei Milch verwendet man zweckmäßig das Trichloressigsäureserum, bei Käse, Trockenmilch usw. geht man besser von der Asche aus.

Über eine neue Fettbestimmung in Käse berichten J. Großfeld und W. Hoth⁵⁾. Das Verfahren erfordert einen geringen Verbrauch an Lösungsmitteln, benötigt nur eine einfache Apparatur, ist leicht ausführbar und von großer Genauigkeit. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: 5 g Käse werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 10 ccm konz. Salzsäure oder 70%iger Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt nun auf der Heizplatte mit aufgesetztem Trichterchen, bis sich alles mit Ausnahme des Fettes gelöst hat. Dann erhitzt man noch 5–10 Minuten weiter, wobei Eindunsten vermieden wird. Nach dem Erkalten gibt man 10 ccm 95%igen Alkohol zu, läßt nach dem Umschwenken 50 ccm Benzin (Siedepunkt 60 bis 70°) zufließen und verschließt mit einem Korkstopfen. Man schüttelt darauf $\frac{1}{2}$ Minute kräftig durch und läßt dann die Schichten sich trennen. Man pipettiert hierauf 25 ccm der klaren Fettlösung in einen gewogenen 100 ccm Erlenmeyerkolben und destilliert das Benzin ab. Der Rückstand wird 1 Stunde bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten zur Wägung gebracht. Aus der Großfeldschen Fett-Tabelle⁶⁾ liest man dann den Fettgehalt ab. Der Alkoholzusatz beeinflusst das Volumen der Fettlösung praktisch nicht. Nach W. Schmid⁷⁾, bezw. St. Bondzyński⁸⁾ wurden bei Schmelzkäse zu hohe, teilweise durch organische Säuren (Citronensäure) bedingte Ergebnisse erhalten. Auch zur Fettbestimmung in Eidotter und Fleisch (Wurst) ist die neue Vorschrift geeignet.

J. Keiling⁹⁾ hat Versuche über das Auftreten von Rosaflecken auf Käse angestellt. Er fand, daß die gleichen Flecken durch Nitrit hervorgerufen werden konnten. Im natürlichen Käse kann man sich die Entstehung der Flecken so vorstellen, daß zunächst Nitrat in das Innere des Käses eintritt und dort zu Nitrit reduziert wird. Das entstandene Nitrit ruft die beobachtete Farbe hervor.

R. Strohecker.

¹⁾ Milchwirtsch. Forsch. **16**, 459 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 975 (1935). — ²⁾ Milchwirtsch. Zentrbl. **5**, 425 (1909); durch Chem. Zentrbl. **80**, II, 1685 (1909). — ³⁾ Milchwirtsch. Forsch. **16**, 426 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 975 (1935). — ⁴⁾ Biochem. Ztschrft. **267**, 124 (1933). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 30 (1935). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. **73**, 98 (1928). — ⁷⁾ Diese Ztschrft. **27**, 464 (1888). — ⁸⁾ Diese Ztschrft. **33**, 186 (1894). — ⁹⁾ Ann. falsific. **27**, 602 (1934).

Die Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren und Eierlikör. J. Großfeld und G. Walter¹⁾ haben die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure in wasserhaltigen Lebensmitteln zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Die Verfasser fanden, daß in Eidotter und Eiinhalt auch bei Gegenwart von Wasser die Lecithinphosphorsäure durch Behandeln mit Äthyl-, Isopropyl- und Propylalkohol, auch in Mischung mit Benzol gelöst werden kann, sofern durch geeignete Mischung die Ausscheidung einer zweiten flüssigen Phase verhindert wird. Steigender Wassergehalt bedingt eine Erhöhung der löslichen Phosphorsäure, wenn auch die Erhöhung nur in engen Grenzen bleibt. Isopropylalkohol weist die geringste Erhöhung auf. Benzolzusatz erhöht bei größeren Wassergehalten das Ergebnis. In den oben genannten Lösungsmitteln ist freie Phosphorsäure gut löslich. Primäres Natriumphosphat ist leichter löslich als das entsprechende Kaliumsalz. Benzolzusatz setzt die Löslichkeit stark herab. Sekundäre Alkaliphosphate lösen sich in geringen Mengen nur in Äthylalkohol auch in Gegenwart von Benzol, nicht dagegen in Isopropylalkohol. Tertiäre Phosphate lösen sich noch schwerer als sekundäre. Kaliumglycerophosphat war in wasserhaltigem Alkohol gut, in Isopropylalkohol fast nicht löslich. Hierdurch läßt sich eine Unterscheidung von Lecithinphosphorsäure und Glycerophosphorsäure ermöglichen. Als Lösungsmittel für Lecithin und Fett eignet sich besonders ein Gemisch von 50 ccm Isopropylalkohol und 40 ccm Benzol.

Der vermeintliche Lecithinrückgang beim Lagern der Eierteigwaren beruht nach W. Diemair, F. Mayr und K. Täufel²⁾ in erster Linie auf kolloidchemischen Zustandsänderungen des Gemisches aus Mehl und Lecithin. Die Verfasser nehmen an, daß die Löslichkeit des Lecithins in den üblichen Lösungsmitteln durch Bildung von Absorptionsverbindungen herabgesetzt wird. Die biologische Zersetzung des Lecithins spielt nach Ansicht der Verfasser eine nebensächliche Rolle. An Modellversuchen wird gezeigt, daß an der in Frage stehenden Absorption sowohl Kohlenhydrate wie auch Eiweißstoffe beteiligt sind. Fett spielt dabei keine Rolle. Der Vorschlag, den Lecithinrückgang durch Zugabe von Wasser vor der Extraktion aufzuheben, liefert irreführende Ergebnisse, da die Ausbeute an alkoholischer Phosphorsäure eine Funktion des Wasserzusatzes ist.

P. Balavoine³⁾ hat sich mit dem Lecithinrückgang der Eiernudeln befaßt. Bei zwei Proben Eiernudeln, die 7, bzw. 13 Monate gelagert hatten, wurde nur ein sehr geringer Lecithinrückgang beobachtet. Auch der Fettgehalt war nur unwesentlich verändert.

Auf die Verschiedenheit von Eidotter- und Pflanzenlecithin im Hinblick auf ihre Unterscheidung in Teigwaren weist H. Kluge⁴⁾ hin. Während man die Jodzahl und die Refraktometerzahl von Eidotter-, Soja-, Weizen- und Pflanzenlecithin nur unter Einschränkung zum Nachweis von Pflanzenlecithin in Eiernudeln heranziehen kann, liefert die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure und des

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 270 (1934). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 1 (1935). — ³⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 322 (1934). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 9 (1935).

Sterins bessere Ergebnisse. Das Verhältnis Lecithinphosphorsäure zu Sterin betrug bei Eidotter 1,79, bei Vitamargin (20%) 0,2, bei Planticin (55,6%) 0,08, bei Hansa-Lecithin 0,10, bei Weizenmehl 0,5, bei Hartweizengrieß 1,1. Außer diesen Prüfungen hat der Verfasser noch die Luteinprobe nach Th. Weyl¹⁾ und die biologische Prüfung von O. Mezger, H. Jesser und M. Volkmann²⁾ sowie die Prüfung von F. E. Nottbohm und F. Mayer³⁾ herangezogen.

Eine colorimetrische Bestimmung von Lecithinphosphorsäure in Eierteigwaren hat G. Buogo⁴⁾ ausgearbeitet. Danach werden 10 g der getrockneten und gemahlenden Substanz am Rückflußkühler auf dem Wasserbad mit 100 ccm Alkohol-Äther (1 + 1) ausgekocht. Hierauf wird abgekühlt, abfiltriert und mit Alkohol-Äther nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand mit 5 ccm 10%iger Kalilauge aufgeköcht, die Mischung in einer Schale abgedampft und der Rückstand verascht. Man nimmt dann mit verdünnter Salpetersäure auf, filtriert und bringt auf 100 ccm. Man colorimetriert nun gegen Lösungen aus Eierteigwaren bekannten Gehaltes, indem man 10 ccm der Lösung nacheinander mit 2 ccm schwefelsaurer Ammoniummolybdatlösung, 2 ccm Hydrochinonlösung und 2 ccm Sulfatlösung versetzt. Der Vergleich wird nach einer ½ Stunde durchgeführt. An Stelle der aus Eierteigwaren bekannten Gehaltes hergestellten Vergleichslösungen kann man auch eine Phosphorsäurelösung von 9 mg H_3PO_4 in 100 ccm verwenden.

Zur Berechnung des Eierproteins, bzw. des Eigehaltes von Teigwaren nach der Methode von Th. v. Fellenberg⁵⁾ schlägt E. Müller⁶⁾ folgende Formeln vor:

$$\begin{aligned} \% \text{ Eierprotein} &= a \times 0,272 - 0,1; a = \text{ccm } 0,1 \text{ n-Säure,} \\ g \text{ Eigehalt je kg} &= \% \text{ Eierprotein} \times 173. \end{aligned}$$

Zur Ermittlung des Eigelbgehaltes von Eierlikör hat J. Großfeld⁷⁾ die Bestimmung des Gesamt-Phosphorsäuregehaltes herangezogen. Man verascht zunächst mit Magnesiumacetat und bestimmt dann den P_2O_5 -Gehalt nach R. Woy. Der Wert der Gesamtphosphorsäure (P_2O_5), multipliziert mit 70, entspricht etwa dem mit dem Faktor 99 multiplizierten Wert der Lecithinphosphorsäure (P_2O_5).

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Kautschuk. Für die Bestimmung des Kautschukgehaltes in Gummi enthaltenden Rohmaterialien haben D. Spence und

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 40, 501 (1901). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 65, 49 (1933); vergl. diese Ztschrft. 98, 63 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 67, 369 (1934); vergl. diese Ztschrft. 96, 463 (1934).

⁴⁾ Industria chimica 9, 1634 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1792 (1935). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. 84, 274, namentlich 276 (1931). —

⁶⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 313 (1934). — ⁷⁾ Deutsche Destillations-Ztg. 55, 552 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 643 (1935).

M. L. Caldwell¹⁾ nach einer kritischen Nachprüfung der bisher bekannten Methoden folgendes neue Verfahren ausgearbeitet.

Das zu analysierende Pflanzenmaterial wird durch Waschen von Fremdbestandteilen befreit und möglichst weitgehend zerkleinert. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt durch Trocknen bei 110° im Vakuum. Für die Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile kocht man eine Probe von 5 g 3 Stunden lang unter Rückflußkühlung mit einer 1%igen Schwefelsäure, bringt daraufhin das Ganze in einen Autoklaven und erhitzt diesen weitere 3 Stunden, wobei der Druck etwa 2,1 Atmosphären betragen soll. Daraufhin wäscht man die Probe etwa 3 Stunden lang mit 60° warmem Wasser aus, das man einem elektrisch geheizten Warmwasserspeicher entnimmt und langsam durch die Probe durchfließen läßt. Die Abnahme des Gewichtes durch diese Behandlung ergibt die Menge der wasserlöslichen Stoffe. Anschließend erfolgt 12 Stunden lang eine Extraktion der Probe mit 150 ccm Aceton in einem Soxhletapparat. Der restliche anhaftende Acetongehalt wird durch Trocknen im Vakuum entfernt; in der so vorbereiteten Probe wird der Kautschukgehalt durch eine 16-stündige Extraktion mit 150 ccm Benzol bestimmt. Der Benzolextrakt wird eingedampft und der Rückstand über Nacht getrocknet und gewogen. Zuvor werden zu dem Extrakt jedoch 5 ccm einer 0,1%igen Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin zugegeben, um eine Oxydation des Kautschuks auszuschließen (das Gewicht des Stabilisators wird bei dem Wägunsergebnis berücksichtigt).

Kritische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Rohkautschuk haben vor längerer Zeit D. Armstrong und T. J. Drakeley²⁾ durchgeführt. Einerseits verläuft die Trocknung im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure sehr langsam, so daß die Versuchsdauer auf etwa 6 Tage zu bemessen ist, andererseits ist dies die einzige Möglichkeit, um einwandfreie Versuchswerte zu erhalten. Für Schnellbestimmungen wird das Erhitzen einer Probe auf 95° in einem trockenen Kohlensäurestrom oder im Vakuum empfohlen, wobei jedoch ein wenig zu hohe Werte erhalten werden. Nicht angängig ist die Trocknung bei 95° in Luft- oder Wasserstoffatmosphäre, da diese Ergebnisse um bis zu 20% zu hoch ausfallen. Im einzelnen wurden nach den verschiedenen Methoden bei der Trocknung eines dünnen Crepekautschuks folgende Ergebnisse für den Feuchtigkeitsgehalt erhalten:

im Vakuumexsiccator über konz. Schwefel-	
säure	0,513 %
bis 95° im Vakuum	0,529 %
„ 95° in CO ₂ -Atmosphäre	0,523 %
„ 95° in Luftatmosphäre	0,573 %
„ 95° in H ₂ -Atmosphäre	0,603 %
„ 95° in Steinkohlengas-Atmosphäre . . .	0,601 %

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 371 (1933). — ²⁾ Analyst 52, 338 (1927).

Für den Einfluß des Wasserstoffs auf die Erhöhung des Gewichtsverlustes bei 95° konnte eine Erklärung noch nicht gegeben werden.

Die Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung des Säuregehaltes von Rohgummi durch Extraktion mit Wasser haben A. D. Cummings und H. E. Simmons¹⁾ näher untersucht. Bei der direkten Extraktion mit heißem Wasser wird infolge der Hydrolyse von Estern ein zu hoher Gehalt an wasserlöslichen Säuren vorgetäuscht. Einwandfreie Ergebnisse werden dagegen bei Anwendung der von A. van Rossem und P. Dekker²⁾ vorgeschlagenen Methode erhalten, bei der der Rohgummi zunächst mit Aceton extrahiert und der Säuregehalt des Extraktes nach Digerieren desselben mit Wasser durch Titration bestimmt wird. Es zeigte sich hierbei, daß selbst ein 12stündiges Erwärmen eines frischen Acetonextraktes auf dem Wasserbad mit Wasser keinen Einfluß auf die Höhe der Säurezahl ausübt.

Für die Bestimmung des Schwefelgehaltes in Gummi hat E. Wolesensky³⁾ folgende Ausführungsform der Perchloratmethode vorgeschlagen.

1 g des feinkörnigen Ausgangsmaterials wird in einem 500—800 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 10 ccm 41%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad 1—2 Minuten lang erhitzt, bis die erste Reaktion nachläßt und Stickoxyddämpfe sichtbar werden. Nunmehr gibt man 10 ccm konz. Salpetersäure zu und erhitzt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang oder länger, bis die organische Substanz sich praktisch vollkommen gelöst hat. Zu der Lösung fügt man 5 ccm 60%ige Überchlorsäure zu und erhitzt den Kolben auf einem Asbestdrahtnetz mittels einer Flamme, bis dichte weiße Dämpfe auftreten und die Lösung klar und farblos geworden ist. Wenn das Ausgangsmaterial freien Kohlenstoff enthält, ist das Abrauchen nach erneuter Zugabe von 5 ccm Überchlorsäure zu wiederholen. Nach der Zerstörung der organischen Substanzen läßt man abkühlen, gibt 5 ccm konz. Salzsäure zu und erhitzt nochmals bis zum Auftreten von dichten weißen Dämpfen. Nach Abkühlung spült man die Lösung in ein Becherglas über und fällt die Schwefelsäure als Bariumsulfat in der üblichen Weise aus. Zuvor ist die Lösung jedoch auf vollständige Klarheit zu prüfen, gegebenenfalls müssen etwaige feste Bestandteile durch Filtration abgetrennt werden. Dieser Rückstand ist nach Schmelzen mit Natriumcarbonat ebenfalls auf einen etwaigen Schwefelgehalt zu prüfen.

Die gesamte für die Durchführung einer Bestimmung notwendige Zeitdauer wird mit 1,5—2 Stunden angegeben. Vergleichsversuche nach diesen Methoden und nach Carius ergaben eine Abweichung von nur 1% des gesamten Schwefelgehaltes von 4%.

Die verschiedensten Möglichkeiten zur Bestimmung der Jodzahl von Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoffen haben A. R. Kemp und G. S. Mueller⁴⁾ nachgeprüft. Als geeignetste Arbeitsweise wurde hierbei folgende erkannt:

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 1213 (1928). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 1152 (1926). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 1234 (1928). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 52 (1934).

Das zu untersuchende Rohprodukt wird zunächst von seinem Gehalt an Harzen und Feuchtigkeit befreit. Daraufhin übergießt man 0,1 g Kautschuk, bezw. 0,05 g Guttapercha in einem Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen mit 75 ccm reinstem Schwefelkohlenstoff. Nach Stehen über Nacht gibt man 25 ccm einer 0,2 n-Wijsschen Chlorjod-Lösung aus einer Pipette hinzu und schüttelt die Lösung kräftig durch. Die Herstellung der Wijsschen Lösung geschieht wie folgt: 13 g reines Jod werden bei 80–90° in 1 l reinstem Eisessig aufgelöst. 100 ccm dieser Lösung werden zunächst beiseite gesetzt. Nunmehr leitet man Chlorgas, das durch Waschen mit Wasser und daraufhin mit konz. Schwefelsäure gereinigt worden ist, in die Jodlösung ein, bis die Braunfärbung nach Orange umschlägt. Hierauf gibt man die restlichen 100 ccm der Jodlösung zu, worauf die Braunfärbung wieder erscheint, die einen leichten Überschuß von freiem Jod anzeigt. Die Lösung wird 20 Minuten lang auf 80–90° erwärmt, abgekühlt und in einer braunen Glasflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt. Die Lösung ist vor allem vor der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Die jodierte Kautschuklösung soll klar und frei von irgendwelchen Ausflockungen sein. Der Stopfen wird mit 1 Tropfen einer 15%igen Kaliumchloridlösung gedichtet und der Kolben 1–2 Stunden an einem dunklen Ort stehen gelassen. Daraufhin gibt man 25 ccm einer frisch bereiteten 15%igen Kaliumjodidlösung sowie 50 ccm frisch aufgekochtes und wieder abgekühltes Wasser zu und titriert das freie Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, wobei man gegen Ende der Titration als Indikator 5 ccm einer frisch bereiteten 1%igen Stärkelösung zufügt. Während der Titration muß die Lösung kräftig geschüttelt werden. Im Endpunkt schlägt deren Farbe von Blau über Braun nach Gelb um. Neben der eigentlichen Bestimmung wird ein Blindversuch durchgeführt. Aus der Differenz an Thiosulfatlösung zwischen dem Blindversuch und der Bestimmung errechnen sich die Jodzahl und der ungesättigte Charakter des Kautschuks, bezw. der Guttapercha aus den Formeln:

$$\text{Jodzahl} = \frac{\text{ccm } 0,1 \text{ n-Thiosulfatlösung} \cdot 1,2692}{g \text{ Einwage}},$$

$$\text{Ungesättigter Charakter (\%)} = \frac{\text{Jodzahl}}{3,728}.$$

Die Methode von A. R. Kemp¹⁾ zur Jodzahlbestimmung in Kautschuk haben R. Pummerer und H. Stärk²⁾ nachgeprüft und in folgender, etwas abgeänderter Form als ausgezeichnet brauchbar gefunden. Diese wird wie folgt durchgeführt:

Man löst 0,1 g der Kautschukprobe unter sauerstofffreiem Stickstoff in 75 ccm reinstem Schwefelkohlenstoff (Kahlbaum) auf. Dazu gibt man eine etwa 0,2 n-Chlorjodlösung in Merckschem Eisessig (Wijssche Lösung), die einen kleinen Jodüberschuß enthält, um die Bildung von Jodtrichlorid zurückzudrängen; hierbei kann man, berechnet auf die

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 19, 531 (1927). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 67, 292 (1934).

Doppelbindung, einen Überschuß von 70% Chlorjod anwenden. Die Kautschuklösung befindet sich in einem mit weitem Normalschliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben und steht vor und nach der Zugabe des Chlorjods in Eiswasser. Das Dichten des Glasstopfens erfolgt durch eine fest andrückende übergezogene Gummikappe. Nach etwa 2–4stündigem Stehen gibt man 45 *ccm* einer 10%igen wäßrigen Kaliumjodidlösung und, zwecks Vermeidung einer Emulsionsbildung, 30 *ccm* reinen absoluten Alkohol zu, schüttelt gut durch und titriert das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

Trimethyläthylen verhält sich in Lösung von Chloroform gegenüber Chlorjod genau wie Kautschuk und wird erst bei Überschuß von mehr als 20% Chlorjod und einer Versuchsdauer von 4–6 Stunden merklich substituiert.

H. Brückner.

Erdöl. Für die Aciditätsbestimmung von dunklen Erdölprodukten haben B. M. Rybak und N. S. Makuschinskaja¹⁾ auf folgende Schnellmethode aufmerksam gemacht: Man schüttelt 20 *ccm* des Mineralöls 5 Minuten lang mit 40 *ccm* Alkohol und läßt das Ganze 1–4 Stunden lang bei 50–60° stehen. Nach dem Abkühlen wird ein Teil der Lösung in 10–15 *ccm* eines Alkohol-Benzol-Gemisches (1:4) gelöst und die freie Acidität durch Titration mit 0,1 n-Natronlauge bestimmt.

Bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes von Erdölprodukten nach der Lampenmethode²⁾ haben G. I. Tschernow und B. N. Ssobolew³⁾ auf die Beachtung folgender Erfordernisse hingewiesen: Die Luft des Untersuchungsraumes muß frei von Säuren oder basischen Stoffen sein, ebenso ist eine ständige Beobachtung der Flamme notwendig, um vor allem bei der Verbrennung hochsiedender Mineralöle Rußabscheidungen zu verhindern. Gegebenenfalls ist an Stelle der Luft ein Luft-Sauerstoff-Gemisch anzuwenden.

H. Brückner.

Carbolineum. Analysenvorschriften für die Untersuchung von rohem und „löslichem“ Carbolineum haben L. A. Deshusses und J. Deshusses⁴⁾ zusammengestellt. Rohes Carbolineum besteht aus einem Gemisch von verschiedenartigsten aliphatischen, cyclischen, z. T. auch aus nitrierten und chlorierten Kohlenwasserstoffen, organischen Basen und Phenolen. Lösliches Carbolineum stellt eine Emulsion dieses Stoffgemisches in alkalischen oder neutralen Emulgatoren dar.

Die Bestimmung des Phenol- und Basengehaltes erfolgt durch Ausschütteln von 50 *g* Carbolineum, die in etwa 200 *ccm* Äther gelöst sind, mit 1,7%iger Natronlauge, bezw. mit 4%iger Schwefelsäure unter Beobachtung der Volumenänderung der ätherischen Lösung. Die Phenole und Basen werden daraufhin durch Ansäuern, bezw. Alkalisieren der Lösung wieder frei gemacht und mit Äther ausgezogen; der Äther wird

¹⁾ Petrol. Ind. (russ.) 25, Nr. 9, 42 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 380 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 85, 236 (1931). — ³⁾ Petrol. Ind. (russ.) 25, Nr. 9, 55 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 380 (1934). — ⁴⁾ Helv. Chimica Acta 15, 1030 (1932).

verdampft und der Rückstand gewogen. Die ätherische Lösung der neutralen Öle wird ebenfalls auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand mit Dimethylsulfat oder konz. Schwefelsäure behandelt, um die aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu trennen. Eine weitere Probe wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt durch Destillation mit Toluol. Schließlich stellt man noch die Dichte bei 20°/4°, die Viscosität bei 20° und den Flammpunkt fest.

H. Brückner.

Benzin. Die von der Institution of Petroleum Technologists in der Fachgruppe zur Harzbestimmung ausgearbeitete Luftblasemethode zur Bestimmung des aktuellen Harzes in Motortreibstoffen, die in kurzer Zeit ausführbar ist und den praktischen Erfordernissen am besten entspricht, hat P. N. Kogerman¹⁾ eingehend besprochen. Bei dieser Methode verwendet man zur Verdampfung des Benzins zwei verschiedenen große Bechergläser; das größere dient zur Verdampfung von 50 *ccm* eines Benzins mit 5 *mg* Harzgehalt je 100 *ccm*, das kleinere zur Verdampfung eines Benzins mit einem höheren Harzgehalt. In der Originalvorschrift ist die Geschwindigkeit des Luftstromes für die beiden Bechergläser genau festgelegt, um die gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit sowohl für 25 als auch für 50 *ccm* einzuhalten. Nach dieser Methode in verschiedenen Laboratorien ausgeführte Vergleichsversuche stimmten untereinander bis auf Fehler von 10% überein.

Im Anschluß daran hat der gleiche Verfasser²⁾ eine neue Methode zur Bestimmung des aktuellen und potentiellen Harzgehaltes in Spaltbenzinen beschrieben, die darauf beruht, daß eine Lösung von Stannichlorid in Benzol auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen heftig einwirkt. Die bei der Reaktion frei werdende Wärme bedingt eine Temperatursteigerung, die mit der Gesamtharzbildung in Beziehung gesetzt wird. Die Methode liefert zur Zeit noch keine quantitativen Ergebnisse, soll jedoch noch weiter ausgebildet werden.

Eine kritische Besprechung aller zur Zeit gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Harzgehaltes in Benzinkohlenwasserstoffen haben G. Egloff, J. C. Morrell, Ch. Wirth III und G. B. Murphy³⁾ veröffentlicht. Sämtliche bisher vorgeschlagenen Methoden arbeiten nicht vollkommen befriedigend, insofern, als die experimentell bestimmten Werte nicht ganz mit den Harzabscheidungen im Motor oder bei der Lagerung übereinstimmen. Für bereits vorhandenes Harz wird eine obere Grenze von 10 *mg* (nach der Luftblasemethode bestimmt) je 100 *ccm* Benzin zugelassen. In Verbindung mit dem Sauerstoffbombentest ist der Kupferschalentest wertvoll für die Voraussage der Lagerbeständigkeit, wobei ein Benzin mit 25 *mg* potentielltem Harz in 100 *ccm* noch für den Gebrauch im Verbrennungsmotor geeignet ist. H. Brückner.

¹⁾ World Petrol. Congr. 1933, Proceed. 2, 94 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1558 (1934). ²⁾ World Petrol. Congr. 1933, Proceed. 2, 113 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1558 (1934). — ³⁾ World Petrol. Congr. 1933, Proceed. 2, 85 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1558 (1934):

Für den Nachweis der Wasserdurchlässigkeit von Anstrichen hat H. Wagner¹⁾ ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem edlere Metalle durch weniger edle nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe ausgeschieden werden. Zu diesem Zweck werden beispielsweise gestrichene Eisen- oder Zinkbleche in Kupfersulfat-, bzw. Cadmiumsulfatlösung eingehängt, worauf man auf mikroskopischem Wege poröse Stellen in Form von schwamm- oder baumförmigen Metallausscheidungen erkennen kann.

H. Brückner.

Lackuntersuchung. Die Abspaltung von Stickoxyden bei mangelnder Lichtechtheit von Nitrocellulose in Lacken läßt sich nach einem Vorschlag von W. Toeldt²⁾ durch die Bildung der leuchtend bordeauxroten Diazoverbindung aus p-Aminobenzoesäureester und 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure nachweisen. H. Brückner.

Für die Bestimmung der Lösungseigenschaften flüchtiger Verdünnungsmittel für Firnisse hat M. Frandsen³⁾ folgende Methode angegeben: In fünf Meßcylinder gibt man je 10 ccm des reinen Firnisses und steigende Mengen, und zwar 3,3, 6,6, 10, 15 und 20 ccm des Verdünnungsmittels. Nach kräftigem Schütteln läßt man die Proben 1 Stunde lang im Wasserbad bei 25° stehen und prüft darauf, ob an dem Boden der Proberöhrchen oder an der Wandung sich irgendwelche Ausscheidungen zeigen. Nachdem auf diese Weise ungefähr der mögliche Verdünnungsgrad festgestellt worden ist, engt man diesen durch eine zweite Versuchsreihe weiter ein.

H. Brückner.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. R. Strohecker. H. Brückner.

Literatur. L. Rosenthaler, Toxikologische Mikroanalyse. Qualitative Mikrochemie der Gifte und anderer gerichtlich-chemisch wichtiger Stoffe. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1935. Preis geb. RM. 28.—.

Darüber, daß die Mikroanalyse besonders berufen ist, gerade bei toxikologischen Untersuchungen wertvolle Dienste zu leisten, besteht wohl keinerlei Zweifel. Die vorliegende Zusammenstellung der für den qualitativen Nachweis der verschiedensten Giftstoffe in Betracht kommenden Mikroverfahren wird die Arbeit des Analytikers oft wesentlich erleichtern. Die Bearbeitung ist mit der aus anderen Büchern des Verfassers bereits bekannten Sorgfalt erfolgt. Zahlreiche gute Abbildungen erleichtern das Erkennen der einzelnen Reaktionen.

L. Fresenius.

Mit dem toxikologischen Nachweis von Mutterkorn hat sich H. Kluge⁴⁾ befaßt. In mutterkornhaltigen Leichenteilen wurden

¹⁾ Korrosion u. Metallschutz 8, 66 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 1972 (1932). — ²⁾ Farben-Chemiker 4, 5 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3130 (1933). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 184 (1933). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 645 (1934).

die typischen Bestandteile Sklererythrin und Mutterkornalkaloide nachgewiesen. Als Unterstützung des Mutterkornnachweises kann der mit Bleiacetat und Bleiessig nicht fällbare rote Farbstoff herangezogen werden. Nachstehend der Arbeitsgang: Die mit Weinsäure deutlich angesäuerte Substanz wird mit der dreifachen Menge 90%igem Alkohol bei 75° auf dem Wasserbad digeriert. Nach Abkühlung wird filtriert und nochmals extrahiert. Die alkoholischen Filtrate werden im Vakuum zum Sirup eingengt. Man versetzt jetzt mit Alkohol, bis eine Fällung entsteht, und gießt die Mischung unter Umschwenken in die fünffache Alkoholmenge. Nach 12 Stunden wird von dem sich absetzenden Niederschlag abfiltriert, wieder im Vakuum zum Sirup eingengt und dann mit heißem Wasser aufgenommen. Nach dem Abkühlen wird das ungelöste Fett abfiltriert. Das Filtrat wird mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen und filtriert aufbewahrt (Lösung a). Die abgetrennte wäßrige Lösung wird mit Sodalösung alkalisch gemacht und ebenfalls dreimal mit Äther ausgeschüttelt (Lösung b). Zum Nachweis von Sklererythrin wurde Lösung a mit 5 ccm gesättigter NaHCO_3 -Lösung im Schütteltrichter unterschichtet. Die Gegenwart von Sklererythrin gibt sich beim Umschwenken durch einen rotvioletten Ring zu erkennen. Der Verfasser gibt dann noch eine capillaranalytische Methode an. Hiernach wird die angesäuerte Bicarbonatlösung ausgeäthert. Die Ätherlösung gibt man in ein Reagensrohr und taucht einen schmalen Filterstreifen ein. Beim Verdunsten des Äthers bildet sich auf dem Filterstreifen bei Gegenwart von Sklererythrin eine rosafarbte Zone, die sich durch Ammoniakdämpfe vertieft. Zum Nachweis der Mutterkornalkaloide wird Lösung b erst nochmals gereinigt, dann wird auf 3 ccm eingengt. 1 ccm davon wird mit 1 ccm Eisessig vermischt und mit 1 ccm konz. Schwefelsäure, die 0,1% Eisenchlorid enthält, unterschichtet. Mutterkornalkaloide liefern dabei einen sich verbreiternden blauen Ring. Weiterhin führt der Verfasser mit dem abgedunsteten Ätherrückstand Alkaloidreaktionen durch.

R. Strohecker.

Glas. Über vergleichende Untersuchungen im Rahmen eines Gerichtsgutachtens von bei einem Angeklagten gefundenen Glassplittern und Glasstücken einer zerschlagenen Fensterscheibe hat N. A. Marris¹⁾ berichtet. Auf mikroskopischem Wege stellte er hierbei den Refraktionsindex und die Ultraviolettfluoreszenz und nach der Schwebemethode in einem Bromoform-Benzol-Gemisch das spezifische Gewicht beider Proben fest. Dabei ergab sich in allen drei physikalischen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung, während bei 63 anderen verschiedenen Glasproben davon abweichende Ergebnisse erhalten wurden.

H. Brückner.

¹⁾ Analyst 59, 686 (1934).

Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Dithizon.

Von

Hellmut Fischer und Grete Leopoldi.

[Eingegangen am 22. August 1935.]

Das Dithizon hat sich bereits bei einer größeren Zahl von Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Schwermetallmengen als ein brauchbares analytisches Hilfsmittel erwiesen¹⁾. So kann es auch zur Erkennung kleinster Mengen Quecksilber dienen²⁾. Ähnlich dem Silber und Kupfer reagiert zweiwertiges Quecksilber je nach dem p_H -Wert der zu prüfenden Lösung mit verschiedener Färbung mit Dithizon.

Wie bei allen Dithizonreaktionen wird als Reagens eine sehr verdünnte Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff angewendet. Je nach den vorliegenden Bedingungen schlägt das Grün der Reagenslösung beim Schütteln mit einer Hg-haltigen wäßrigen Lösung in Violettrot, Orange oder in eine zwischen den beiden Farben liegende Mischfarbe um. Schüttelt man z. B. die Reagenslösung mit einer schwach alkalischen $HgII$ -salzlösung, so tritt die violettrote Färbung auf. Voraussetzung für das Auftreten dieser Reaktion ist, daß mindestens ein Atom Quecksilber auf 1 Mol. Dithizon vorhanden ist, so daß sich die violette Verbindung HgD (D =Dithizonrest) bilden kann. Bei der meist geringen angewendeten Dithizonmenge in der sehr verdünnten Reagenslösung dürfte dies praktisch vorwiegend der Fall sein. Im anderen Fall entsteht die Orangefärbung oder eine Mischfarbe zwischen Orange und Violett. Die Orangefärbung rührt von der Hg-ärmeren Verbindung HgD_2 her. Diese kann übrigens in stark alkalischer Lösung auch in Gegenwart eines Hg-Überschusses auftreten.

In stark saurer Lösung erfolgt stets ein Farbumschlag nach Orangegelb, während in schwach saurer Lösung bei Anwesenheit eines Hg-

¹⁾ Hellmut Fischer, *Angew. Chem.* **46**, 442 (1933); **47**, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934); **101**, 1 (1935). ²⁾ Hellmut Fischer, *Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern* **4**, II, 158 (1925); vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927). H. Wölbling und B. Steiger, *Angew. Chem.* **46**, 279 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 131 (1934). Hellmut Fischer, *Angew. Chem.* **46**, 443, 517 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).

Überschusses auch die Violetttrotfärbung oder eine mehr oder weniger rötliche Mischfarbe beobachtet werden kann.

Einwertiges Quecksilber, das in der folgenden Arbeit nicht berücksichtigt worden ist, scheint übrigens mit fast gleichen Färbungen mit der grünen Dithizonlösung zu reagieren.

Bei der Untersuchung der Empfindlichkeit des qualitativen Hg-Nachweises mit Hilfe der orange gefärbten Verbindung hat sich gezeigt, daß die Reaktion noch empfindlicher ist als der bekannte Hg-Nachweis mit Hilfe von Diphenylcarbazon, bzw. Diphenylcarbazon¹⁾. Sie wird außerdem auch durch die Anwesenheit von Cl-Ionen kaum beeinträchtigt. Daher gewinnt die Frage ihrer Eignung für die quantitative Analyse größeres Interesse.

I. Colorimetrische Bestimmung des Quecksilbers.

H. Wölbling und B. Steiger²⁾ haben das Dithizonverfahren bereits zur colorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers vorgeschlagen, ohne allerdings näher auf die Genauigkeit und die Grenzen seiner Anwendung einzugehen. Nach ihren kurzen Angaben wird das Quecksilber in saurer Lösung gegen die grüne Lösung von Dithizon in CCl_4 umgesetzt, wobei die Orangegelbfärbung entsteht.

Für Blei, Kupfer und neuerdings Silber sind von Hellmut Fischer und Grete Leopoldi³⁾ mit Hilfe des Dithizons quantitative Bestimmungsverfahren von befriedigender Genauigkeit und hoher Spezifität ausgearbeitet worden. Ein Versuch, von den hierbei gemachten Erfahrungen auch beim Quecksilber Gebrauch zu machen, erschien naheliegend.

Zunächst wurde die Möglichkeit untersucht, das bereits vorgeschlagene colorimetrische Verfahren zu verbessern. Es erschien wünschenswert, ein geeignetes Verfahren zur Entfernung des Reagensüberschusses nach der Extraktion mit der Reagenslösung zu finden, welcher bisher bei dem Verfahren von Wölbling und Steiger nicht beseitigt wird und die Genauigkeit beeinträchtigt.

Bei den bereits ausgearbeiteten colorimetrischen Bestimmungsverfahren des Bleis und Kupfers gelingt die Entfernung des freien Dithizons leicht durch Waschen der Lösung des durch die Umsetzung gebildeten Metalldithizonates in CCl_4 mit einer sehr schwach alkalischen wäßrigen Lösung (KCN-Lösung bei Pb, bzw. NH_3 -Lösung bei Cu und Ag). Das freie Dithizon geht dabei aus der CCl_4 -Schicht in die wäßrige Phase als wasserlösliches Alkalisalz des Dithizons über.

¹⁾ P. Cazeneuve, Compt. rend. **131**, 346 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902). F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. **62**, 369 (1923). — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933); Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934); **100**, 129 (1935). Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar diese Ztschrft. **101**, 1 (1935).

In der oben zitierten Arbeit über die Bestimmung von Silber mit Dithizon ist bereits angegeben worden, daß die orangegelbe Hg-Verbindung von wäßrigen alkalischen Lösungen nicht angegriffen wird. Ein Dithizonüberschuß läßt sich daher ebenfalls durch Waschen der Hg-Dithizonlösung in CCl_4 mit einer verdünnten wäßrigen NH_3 -Lösung entfernen, ohne daß der Hg-Komplex zersetzt oder in die an Dithizon ärmere Verbindung umgewandelt wird. Das freie Dithizon geht praktisch vollständig unter Bildung von gelb gefärbtem Ammoniumdithizonat in die wäßrige Phase über.

Da die Orangefärbung der CCl_4 -haltigen Lösung (vor allem in Abwesenheit eines Dithizonüberschusses) verhältnismäßig unbeständig ist, erschien es ratsam, für den colorimetrischen Vergleich die beständigere grüne Färbung des freien Dithizons zu wählen¹⁾. Aus der orangegelben Hg-Verbindung kann nun zwar durch Behandlung mit Säure freies Dithizon nicht abgespalten werden, wie dies z. B. ohne weiteres beim Bleidithizonat gelingt, wohl aber erfolgt eine solche Zerlegung sofort in Gegenwart von Kaliumjodid, welches Quecksilber unter Bildung des bekannten, sehr beständigen Jodidkomplexes bindet.

Hieraus ergibt sich nun ein recht einfaches colorimetrisches Verfahren. Das Quecksilber wird aus saurer Lösung mit der grünen Lösung von Dithizon in CCl_4 extrahiert. Es geht als orangegelbes Dithizonat in die CCl_4 -Phase über. Man extrahiert, bis auch bei längerem Schütteln die grüne Färbung der Dithizonlösung unverändert bestehen bleibt. Zur Entfernung des überschüssigen Dithizons werden die vereinigten Extrakte mit einer verdünnten wäßrigen NH_3 -Lösung gewaschen. Die gelbe CCl_4 -Phase wird dann mit einer sauren KJ-Lösung gut durchgeschüttelt. Die gelbe Färbung verwandelt sich dabei sogleich in Grün. Die mit verdünnter Säure gewaschene grüne Lösung kann direkt zum Colorimetrieren dienen. Eine Vergleichslösung stellt man gegebenenfalls in der gleichen Weise unter Verwendung einer Lösung bekannten Hg-Gehaltes her.

Arbeitsvorschriften.

Erforderliche Reagenzien. Als Reagenslösung dient eine Lösung von etwa 6 mg Dithizon in 100 ccm reinstem Tetrachlorkohlenstoff. Das handelsübliche Dithizon wird vorher zweckmäßig nach dem bereits in früheren Arbeiten²⁾ angegebenen Verfahren gereinigt. Die Lösung kann in einem größeren Volumen vorrätig gehalten werden. Man bewahrt sie zweckmäßig in einer Flasche aus braunem Glas mit geschliffenem Glasstopfen unter einer Schicht verdünnter, etwa 1%iger Schwefelsäure auf.

¹⁾ Für Colorimeter, welche keine Vergleichslösung benötigen (z. B. Pulfrich-Stufenphotometer, lichtelektrische Colorimeter usw.), kann man auch die Orangefärbung verwenden. — ²⁾ Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O.

Zur Entfernung des Reagensüberschusses dient eine sehr stark verdünnte wäßrige NH_3 -Lösung (1 Vol. konz. NH_3 -Lösung auf 1000 Vol. reinstes dest. Wasser). Die Lösung soll praktisch frei von Schwermetallen sein. Beim Schütteln der verdünnten NH_3 -Lösung mit der grünen Reagenslösung sollte also möglichst eine Entfärbung der CCl_4 -Schicht eintreten.

Wie schon bei der entsprechenden Bestimmung des Silbers¹⁾ erwähnt worden ist, kann die NH_3 -Lösung häufig noch minimale Schwermetallmengen enthalten, die bei Ausführung dieser Reaktion eine schwache Rosafärbung ergeben, so daß eine völlige Entfärbung der CCl_4 -Schicht oft nicht eintritt. Diese kaum erkennbare Färbung verringert die Genauigkeit der Bestimmung meist nur unwesentlich. Es darf jedoch keinesfalls eine deutliche Rotfärbung zu beobachten sein.

Das destillierte Wasser soll in Zweifelsfällen mit Dithizon auf Vorhandensein von Verunreinigungen geprüft werden. Es darf praktisch keine oder nur eine sehr schwache Verfärbung der grünen Dithizonlösung ergeben. Andernfalls muß unter Beachtung größter Sauberkeit noch einmal destilliert werden.

Ausführung der Bestimmung. Man verwendet zur Untersuchung etwa 10—20 *ccm* der sauren Hg-haltigen Lösung, die etwa 0,5—5 γ Hg/*ccm* enthalten kann. Die Lösung kann merkliche Mengen HNO_3 (frei von HNO_2 , vergl. auch S. 250/251) oder H_2SO_4 (z. B. Endkonzentration *n*) aufweisen. In einem Scheidetrichter extrahiert man zunächst mit etwa 5 *ccm* der grünen Reagenslösung (siehe oben), die durch Hg bei gutem Schütteln orangegelb gefärbt wird. Die Hg-Dithizonlösung wird etwa $\frac{1}{2}$ —1 Minute zur sauberen Trennung der beiden Schichten stehen gelassen und dann von der wäßrigen Phase abgetrennt. Sie wird in einen Glaszylinder mit Glasschliffstopfen abgefüllt. Mit kleinen Portionen der Reagenslösung wird das Verfahren so lange wiederholt, bis alles Quecksilber aus der wäßrigen Lösung extrahiert ist. Dies zeigt sich dadurch an, daß ein Farbumschlag der grünen Reagenslösung nach Orange auch bei längerem Durchschütteln ausbleibt. Zur sauberen Abtrennung der Dithizonlösung von der wäßrigen Schicht wird mit einer kleinen Menge von reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgespült und diese zu der Hg-Dithizonlösung gegeben.

Die im Glaszylinder gesammelte Hg-Dithizonlösung wird 2mal im Scheidetrichter mit je etwa 5 *ccm* der verdünnten NH_3 -Lösung (siehe oben) durchgeschüttelt²⁾. Das überschüssige Dithizon geht dabei in die wäßrige Schicht über. Die gereinigte Hg-Dithizonlösung wird dann mit einer

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Bei Durchführung der Bestimmung neben anderen Schwermetallen wird vorher mit verdünnter H_2SO_4 -Lösung gewaschen (s. weiter unten).

schwach schwefelsauren 1%igen Kaliumjodidlösung 2mal gewaschen, wobei die Orangefärbung sogleich in Grün umschlägt. Die der CCl_4 -Schicht anhaftenden Reste der Jodidlösung werden durch Waschen mit destilliertem Wasser und mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure entfernt. Die schweflige Säure verhindert eine sonst nach kurzer Zeit eintretende Oxydation der grünen Dithizonlösung.

Für den Vergleich im Colorimeter (benutzt wurde ein Hellge-Authenrieth-Colorimeter) kann in gleicher Weise eine möglichst täglich frisch anzusetzende Vergleichslösung unter Verwendung einer Hg-Lösung bekannten Gehaltes hergestellt werden. Hierbei ist zu beachten, daß sehr verdünnte Hg-Lösungen, ähnlich wie entsprechende Ag-Lösungen in wenigen Stunden ihren Titer leicht ändern können. Sie ergeben dann zu niedrige Hg-Werte. Man geht daher zweckmäßig von einer stärkeren Hg-Lösung (z. B. 0,3 mg Hg/ccm) aus, von welcher ein aliquoter Teil vor dem Ansetzen der Vergleichslösung in geeigneter Weise verdünnt wird. Die stärkere Hg-Lösung ist bei Aufbewahrung in einer Flasche aus braunem Glas auch längere Zeit genügend haltbar.

Vor dem Vergleich wird die Säureschicht von der CCl_4 -Lösung getrennt. Die CCl_4 -Lösungen werden anschließend durch ein trockenes Papierfilter filtriert.

(Bei Verwendung z. B. eines Pulfrich-Photometers oder eines lichtelektrischen Colorimeters würde die Vergleichslösung fortfallen. Für die Colorimetrierung der Grün- oder auch Orangefärbung könnte auf Grund der von Hellmut Fischer und W. Weyl¹⁾ ermittelten Absorptionkurven eine geeignete Lichtart gewählt werden.)

Tabelle I enthält eine Anzahl Analysenwerte, welche mit dem colorimetrischen Verfahren gefunden werden.

Tabelle I.

Angewendet Hg	Gefunden Hg	Fehler
γ	γ	γ
101,3	100,1	— 1,2
101,3	102,0	+ 0,7
101,3	100,0	— 1,3
56,3	56,0	— 0,3
56,3	55,0	— 1,3
56,3	57,5	+ 1,2
11,3	9,5	— 1,8
11,3	11,0	— 0,3
11,3	9,6	— 1,7

¹⁾ Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 14, II, 41 (1935).

Die Werte für die angewendeten und gefundenen Hg-Mengen stimmen gut überein.

Die Bestimmung des Quecksilbers kann direkt neben den meisten Metallen ausgeführt werden, welche in saurer Lösung nicht mit Dithizon reagieren. Störende säurebeständige Dithizonkomplexe ergeben bekanntlich Kupfer, Silber, Gold, Palladium und zweiwertiges Platin. Bei Gegenwart von Kupfer ist jedoch unter Umständen noch eine direkte Bestimmung möglich. Auf Einzelheiten über die Hg-Bestimmung neben fremden Metallen wird in späteren Abschnitten noch eingegangen werden.

II. Maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers.

In der zitierten Arbeit über die quantitative Bestimmung des Silbers mit Dithizon wurde ein maßanalytisches Verfahren eingehend beschrieben, welches in seiner Anwendung noch umfassender und z. T. auch etwas genauer ist als das colorimetrische Verfahren.

Die Ag-Bestimmung besteht im Prinzip in einer Titration der Ag-haltigen Lösung mit der sehr verdünnten grünen Lösung von Dithizon in CCl_4 , welche vorher gegen eine Ag-Lösung bekannten Gehaltes eingestellt wurde. Die Titration geschieht abschnittsweise mit bestimmten zugesetzten Mengen Dithizon in einem Scheidetrichter, in welchem die einzelnen Anteile der in der CCl_4 -Phase bei gutem Umschütteln gebildeten Ag-Dithizonlösung durch Ablassen von der wäßrigen Lösung abgetrennt werden. Der Endpunkt der Titration zeigt sich durch eine geringe Verfärbung der bis dahin rein orangegelben Ag-Dithizonlösung nach Grünlich an. Da diese Schicht nur einen geringen Bruchteil des Gesamtvolumens der orangegelb gefärbten CCl_4 -Lösung darstellt, genügt bereits ein geringfügiger Überschuß an Dithizon für eine deutliche Änderung des Farbtones.

Beim Quecksilber schienen die Verhältnisse für die Ausführbarkeit einer solchen Titration mit Dithizon ähnlich günstig zu liegen wie beim Silber. Es zeigte sich jedoch bei einer Reihe von Versuchen bald, daß die bei der Titration gefundenen Hg-Werte merklich unter den angewendeten Hg-Mengen lagen. Die Abweichung nach unten betrug im allgemeinen etwa 10%, ziemlich unabhängig von der angewendeten Säurekonzentration. In neutraler oder sehr schwach saurer Lösung (einige Tropfen 15%ige HNO_3 -Lösung auf 20 ccm) war die Abweichung allerdings noch größer; es wurden sogar 20—25% zu niedrige Werte gefunden. Bei den Versuchen in neutraler oder schwach saurer Lösung erklären sich diese Verluste zum Teil aus der Bildung der Hg-reicheren Verbindung HgD neben HgD_2 , da die CCl_4 -Schicht orangerot gefärbt wurde. In der stärker sauren Lösung war jedoch eine rötliche Färbung der CCl_4 -Lösung nicht zu bemerken; hier scheint die Abweichung also nicht auf diese Weise gedeutet werden zu können. Im Gegensatz zu der Bildung des Silberkomplexes,

welcher rasch quantitativ verläuft, scheinen die nach einer weitgehenden Umsetzung verbleibenden letzten Hg-Mengen, mit den ihnen entsprechenden Dithizonmengen recht träge zu reagieren. Bereits nach Grün umgeschlagene CCl_4 -Lösungen wurden bei einige Minuten währendem Durchschütteln wieder gelb, ein Zeichen dafür, daß sich vorher nicht alles Quecksilber umgesetzt hatte. Bedeutend leichter und praktisch vollständig erfolgt hingegen die Umsetzung in Gegenwart von überschüssiger Dithizonlösung, was ohne weiteres verständlich ist.

Dieser Befund führte zur Durchbildung einer indirekten Methode, bei welcher das Quecksilber aus saurer Lösung zunächst mit einem Überschuß der eingestellten Dithizonlösung extrahiert wird. In diesem Falle wird also auch bei guter Durchmischung praktisch das gesamte Quecksilber als orange gelbes Dithizonat in die CCl_4 -Schicht übergeführt. Der Dithizonüberschuß wird nun gegen eine abgemessene Menge ebenfalls überschüssiger Silbersalzlösung bekannten Gehaltes umgesetzt und das nicht als Dithizonat gebundene Silber nach dem bereits beschriebenen Verfahren¹⁾ mit Dithizonlösung titriert. Aus der titrierten Ag-Menge ergibt sich zunächst der Dithizonüberschuß über die an das Quecksilber gebundene Dithizonmenge. Da die insgesamt vorgelegte Menge Dithizon bekannt ist, kann man aus der Differenz zwischen Gesamtdithizon und freiem Dithizon die gebundene Menge Hg berechnen, wobei zu berücksichtigen ist, daß in saurer Lösung ein Atom Hg sich mit zwei Molekülen Dithizon verbindet.

Arbeitsvorschriften.

Erforderliche Reagenzien: Wie bei der Titration des Silbers erfolgt auch die Hg-Bestimmung zweckmäßig mit einer Lösung von etwa 2—4 mg Dithizon in 100 ccm CCl_4 . Über die Herstellung und Aufbewahrung der Lösung vgl. S. 243.

Vor Beginn der Titrationsen wird eine ausreichende Menge der Dithizonlösung der Vorratsflasche entnommen, im Scheidetrichter von der überstehenden Säureschicht getrennt und durch ein trockenes Papierfilter in eine kleine braune Flasche gefüllt, aus welcher die Reagenslösung nach Bedarf in die Bürette gegeben wird.

Zur Ermittlung des Titors der Reagenslösung gegenüber Silber dient eine wäßrige Silbernitratlösung bekannten Gehaltes. Infolge der Unbeständigkeit sehr stark verdünnter Ag-Lösungen¹⁾ geht man von einer etwas konzentrierteren Vorratslösung mit einem Gehalt von etwa 0,2—0,3 mg Ag im ccm aus. Diese schwach salpetersaure Lösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt. Für die Titerstellung wird ein bestimmtes Volumen dieser Lösung mit chlorfreiem destillierten Wasser

¹⁾ Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, a. a. O.

auf das Zwanzigfache verdünnt. Die verdünnte Lösung hält sich immerhin etwa 1—2 Tage.

Alle sonst verwendeten Reagenzien müssen chlorfrei sein. Sie dürfen auch kein Silber, Quecksilber oder Gold enthalten, während Spuren Kupfer und anderer Metalle, z. B. im destillierten Wasser, nicht stören. Die verwendete Salpetersäure muß frei von salpetriger Säure sein, welche die grüne Dithizonlösung unter Gelbfärbung oxydiert. Bei Prüfung der Reagenzien mit grüner Dithizonlösung auf Abwesenheit der erwähnten Verunreinigungen darf also keine Verfärbung der CCl_4 -Schicht nach Gelb auftreten.

Ein Gehalt der Salpetersäure an salpetriger Säure kann übrigens in bekannter Weise durch Kochen mit Harnstoff am Rückflußkühler zerstört werden.

Ausführung der Titration: Die Bestimmung wird in einer salpetersauren oder schwefelsauren Hg-Lösung ausgeführt, die in bezug auf die Säure etwa bis 1 normal sein kann. Für die Hg-Gehalte gelten die gleichen Angaben wie bei der colorimetrischen Bestimmung (S. 242).

Man extrahiert aus der sauren Lösung zunächst das Quecksilber teilweise mit einigen *ccm* der Reagenslösung bekannten Titrers. Die Hg-Lösung wird dabei mit der Reagenslösung im Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt. Die grüne CCl_4 -Schicht färbt sich so lange orangegelb, als noch freies Quecksilber vorhanden ist. Die gelbe CCl_4 -Schicht wird abgetrennt und in einem Glaszylinder mit Glasstopfen gesammelt. Sobald bei weiterem Zusatz von Dithizonlösung auch nach längerem Schütteln (etwa $\frac{1}{2}$ Minute) eine deutliche Grünfärbung bestehen bleibt, ist die Extraktion beendet. Die verbrauchte Gesamtmenge Dithizonlösung wird festgestellt.

Bei Anwendung Salzsäure oder Chloride enthaltender Lösungen besteht die Gefahr, daß in der abgetrennten Lösung von Hg-Dithizonat und überschüssigem Dithizon Reste der Cl' -haltigen Lösung zurückbleiben und mit dem anschließend zugesetzten Silber reagieren können. In diesem Falle muß die Dithizonlösung mehrmals im Scheidetrichter mit verdünnter 1%iger Salpetersäure gewaschen werden, bis die Säure keine Cl' -Reaktion mehr gibt.

Man versetzt nun die extrahierte Dithizonlösung mit einem bestimmten Volumen der verdünnten Ag-Lösung und schüttelt gut durch. Die Menge Ag-Lösung wurde z. B. zur Sicherheit etwa so bemessen, daß das angewendete Dithizon vollständig von Ag gebunden sein würde (1 γ Ag entspricht 2,37 γ Dithizon). Da die Hauptmenge Dithizon gegen Quecksilber umgesetzt wurde, ist also bestimmt ein Überschuß an Silber gegenüber dem Rest an freiem Dithizon vorhanden. Der Ag-Überschuß wird nun mit Dithizonlösung zurücktitriert. Die Titration erfolgt nach der in der früheren Arbeit¹⁾ gegebenen Vorschrift. Entsprechende

¹⁾ Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Usler, a. a. O.

Angaben über die Einstellung der Reagenslösung sind ebenfalls dort zu finden. Man beachte auch das ebendort (S. 8) über die Veränderlichkeit der Reagenslösung Gesagte.

Die gesuchte Hg-Menge wird z. B. folgendermaßen berechnet: Man subtrahiert von der Menge Gesamtdithizon (vorgelegtes Dithizon + zur Bestimmung des Ag-Überschusses verbrauchtes Dithizon) die Menge Dithizon, welche dem vorgelegten Ag entspricht. Die Differenz ist die Menge Dithizon, welche dem gesuchten Hg entspricht. Folgendes Beispiel mag dies erläutern:

Der Ag-Titer der Reagenslösung betrug 6,02 (1 *ccm* Reagenslösung entsprach 6,02 γ Ag, bzw. 5,6 γ Hg).

Gesamtverbrauch an Reagenslösung 21,80 *ccm*

Reagenslösung, entsprechend 74,4 γ vorgelegtem Silber . . 12,35 „

Reagenslösung, entsprechend dem gesuchten Quecksilber . . 9,45 *ccm*

Gesuchte Hg-Menge: $9,45 \times 5,6 = 52,9 \gamma$.

Die Ergebnisse der nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle II zusammengestellt. Zur Bestimmung wurden teils Lösungen von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, teils von HgCl_2 verwendet. Angesäuert wurde die erstere Lösung mit verdünnter HNO_3 -Lösung (etwa 1 *ccm* 15%ige HNO_3 -Lösung auf 10 *ccm*); die zweite Lösung wurde mit verdünnter H_2SO_4 -Lösung angesäuert (etwa 1 *ccm* 15%ige H_2SO_4 -Lösung auf 10 *ccm*).

Tabelle II.

Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	Angewendet Hg-salz
112,6	111,4	— 1,2	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
87,5	88,8	+ 1,3	HgCl_2
87,5	89,4	+ 1,9	„ „
50,7	52,0	+ 1,3	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
50,7	52,9	+ 2,2	„ „
35,8	36,1	+ 0,3	HgCl_2
11,3	11,1	— 0,2	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
11,3	12,1	+ 0,8	„ „
8,75	9,0	+ 0,25	HgCl_2
4,38	4,67	+ 0,29	„ „
4,38	4,36	— 0,02	„ „

Die Übereinstimmung der Werte ist bei Verwendung sowohl von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ als auch von HgCl_2 durchaus befriedigend.

III. Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen durch Mischfarbencolorimetrie.

Ebenso wie das Silber kann man auch das Quecksilber in sehr geringer Menge durch Vergleich der mit überschüssigem Dithizon erhaltenen Mischfarben, die z. B. im Farbton zwischen dem orangefarbenen Hg-

Dithizonat und dem grünen Dithizon liegen, ermitteln. Man extrahiert mit einer grünen Lösung von reinem Dithizon in CCl_4 .

Die Lösung des violett gefärbten Kupfer-Dithizonates in CCl_4 an Stelle der grünen Dithizonlösung zu verwenden, wie dies z. B. im Falle der Ag-Bestimmung geschehen ist¹⁾, empfiehlt sich jedoch nicht. Versuche zeigten, daß die Mischfarben, bestehend aus Hg- und Cu-Dithizonat, bedeutend weniger beständig sind als die entsprechenden, aus reinem Dithizon und Hg-Dithizonat bestehenden Mischungen.

Man kann z. B. ein bestimmtes Volumen einer grünen Lösung von etwa 1–3 mg Dithizon in 100 ccm CCl_4 mit der sauren Hg-haltigen Lösung schütteln. Das Volumen Reagenslösung wird so bemessen, daß ein nicht allzu großer Überschuß an freiem Dithizon bei vollständiger Extraktion des Quecksilbers verbleibt. Die Extraktion geschieht wie bei den bisher beschriebenen Verfahren. Man erhält dabei in der CCl_4 -Phase eine Mischfarbe zwischen Orange und Grün. Die extrahierte CCl_4 -Lösung wird in einem Probiergläschen mit Glasstopfen (zweckmäßig unter Säure) aufbewahrt. Zu einem gleichen Volumen derselben Reagenslösung wird in einem Probiergläschen möglichst gleichen Durchmessers anteilweise so lange von einer bekannten angesäuerten Hg-Lösung unter gutem Durchschütteln zugesetzt, bis der Farbton der CCl_4 -Schicht mit dem Ton, der bei Extraktion des Quecksilbers aus der Versuchslösung mit dem Reagens erhalten wurde, übereinstimmt. Die gesuchte Hg-Menge entspricht dann dem zur Vergleichslösung hinzugesetzten Quantum Hg.

Die praktische Ausführung der Bestimmung kann in der Weise erfolgen, daß man z. B. zu etwa 1–2 ccm der Hg-haltigen, sauren Lösung im Probiergläschen aus einer Mikrobürette, gegebenenfalls anteilweise, ein bekanntes Volumen Reagenslösung zugibt und gut durchschüttelt. Man kann selbstverständlich Hg auch aus größeren Raummengen extrahieren (s. weiter unten). Man trennt die CCl_4 -Schicht nach der Extraktion im Scheidetrichter ab und füllt sie zum Vergleich in das Probiergläschen. Bei Vorhandensein eines Überschusses an Reagens darf die Färbung der CCl_4 -Schicht nicht mehr rein orange, sondern muß z. B. grünlich sein. Je nach Hg-Gehalt sind hierfür etwa 0,25 bis etwa 2 ccm Reagenslösung erforderlich.

Bei Anwendung der grünen Reagenslösung stören die Bestimmung nur diejenigen Elemente, welche in saurer Lösung mit dem Dithizon reagieren, also Kupfer, Silber, Gold, Palladium und zweiwertiges Platin. Über die Bestimmung neben Cu wird noch in einem späteren Kapitel berichtet. Gestört wird die Bestimmung ferner durch Anwesenheit stark oxydierender Stoffe, die vorher entfernt werden müssen²⁾. Von freien

¹⁾ Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, a. a. O.
— ²⁾ Näheres hierüber vergl. Hellmut Fischer, Angew. Chem. 46, 446 (1933). Hier ist auch ein Verfahren zur Unterscheidung der durch Oxydation hervorgerufenen Gelbfärbung von der Hg- oder Ag-Färbung angegeben.

Halogenen oder salpetriger Säure stören bereits Spuren (Entfernung der salpetrigen Säure durch kurzes Kochen mit Harnstoffzusatz am Rückflußkühler).

Für den Vergleich bringt man das gleiche Volumen Reagenslösung in ein Probiergläschen und setzt etwa 1 *ccm* verdünnte Säure gleicher Art und etwa gleicher Konzentration, wie sie in der Versuchslösung vorliegt, hinzu. Unter sorgfältigem Schütteln fügt man in kleinen Anteilen aus einer Mikrobürette Hg-Lösung bekannten Gehaltes (z.B. etwa 3 γ Hg je *ccm*) hinzu. Man vergleicht jedesmal den Farbton der CCl_4 -Schicht mit der Mischfarbe, welche die CCl_4 -Phase bei Extraktion aus der Versuchslösung angenommen hat. Wenn praktisch beide Farbtöne gleich geworden sind (zweckmäßig Vergleich gegen hellen Hintergrund), ergibt sich die gesuchte Hg-Menge aus dem Volumen Hg-Lösung bekannten Titors, welches zur Erzielung des Farbtones zugesetzt werden mußte. Die erforderliche Hg-Lösung muß übrigens auch hier möglichst erst am selben Tage, bzw. vor Ausführung der Bestimmung durch entsprechendes Verdünnen eines aliquoten Teiles einer stärkeren Vorratslösung hergestellt werden (vergl. hierzu die Angaben auf S. 244).

In Tabelle III ist eine Anzahl Analysenwerte, welche bei Verwendung der grünen Reagenslösung erhalten wurden, zusammengestellt. Die Versuchsreihe wurde mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen durchgeführt. Je *ccm* wäßrige Lösung wurden etwa 1—2 Tropfen einer 15%igen HNO_3 -Lösung hinzugesetzt. Die Reagenslösung enthielt 3 *mg* Dithizon auf 100 *ccm* CCl_4 .

Tabelle III.

Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	Volumen der Reagenslösung <i>ccm</i>
11,26	11,54	+ 0,28	2,5
9,57	9,71	+ 0,14	2,5
7,88	8,02	+ 0,14	2,0
6,19	6,33	+ 0,14	2,0
4,50	4,95	+ 0,45	1,5
2,03	2,25	+ 0,22	1,5
1,35	1,46	+ 0,11	0,5
0,99	1,01	+ 0,02	0,5
0,68	0,61	— 0,07	0,3
0,34	0,27	— 0,07	0,25
0,34	0,30	— 0,04	0,25

Die Genauigkeit des Verfahrens dürfte für die meisten Zwecke vollkommen genügen.

Es wurde bereits oben auf die auch von H. Wölbling und B. Steiger¹⁾

¹⁾ a. a. O.

erkannte Tatsache hingewiesen, daß Hg selbst in salzsauren HgCl_2 -Lösungen mit Dithizon reagiert, während die Reaktion mit Diphenylcarbazon bekanntlich unter diesen Bedingungen unterbleibt. Es erschien wichtig, einmal festzustellen, ob kleine Mengen Hg auch quantitativ in salzsauren HgCl_2 -Lösungen bestimmt werden können. Die Untersuchungen wurden in derselben Weise wie vorher durchgeführt. Es interessierte dabei noch, ob das Quecksilber vermöge der sehr erheblichen anreichernden Wirkung der Extraktionsreaktion¹⁾ auch direkt in größeren Lösungsmengen, z. B. 25–100 *ccm* quantitativ bestimmt werden könnte.

In der folgenden Tabelle IV sind die Ergebnisse einer größeren Zahl von Versuchen zusammengestellt. Die Extraktionen wurden im Scheidetrichter ausgeführt. Bei den sehr kleinen Hg-Mengen von 0,28–0,56 γ wurde mit nur 0,2–0,3 *ccm* Dithizonlösung geschüttelt. Bei den großen Mengen der wäßrigen Lösung mußte man ziemlich lange (etwa 3 Minuten) und sehr sorgfältig durchschütteln, um das gesamte Quecksilber wirklich zu fassen. Es mußte nach dem Schütteln einige Minuten gewartet werden, bis sich der Tetrachlorkohlenstoff wieder am Boden gesammelt hatte. Die geringe Menge CCl_4 -Lösung wurde in ein kleines Probiergläschen (mit einem Teil der wäßrigen Phase überschichtet) übergeführt: dann wurde in der oben beschriebenen Weise eine Vergleichslösung zur Ermittlung des Hg-Gehaltes auf den gleichen Farbton abgestimmt.

Tabelle IV.

Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Gegenwart von HCl <i>mg</i>	Volumen der Lösung <i>ccm</i>
2,59	2,68	80	50
0,56	0,59	40	25
0,56	0,52	80	25
0,56	0,53	40	50
0,93	0,91	80	100
0,93	0,90	80	100
0,37	0,40	80	100
0,28	0,33	80	100
2,59	2,65	160	100
1,46	1,51	160	100
0,37	0,42	160	100

Zur Kontrolle des Analysenbefundes bei dem kleinsten Hg-Wert (0,37 γ) wurden 100 *ccm* der verdünnten HCl-Lösung ohne Hg-Zusatz mit dem gleichen Volumen Reagenslösung (0,2 *ccm*) die gleiche Zeit (3 Minuten) geschüttelt. Zum Unterschied von der Reaktion in Gegenwart von 0,37 γ Hg war hierbei keine merkliche Änderung der Reagenslösung

¹⁾ Vergl. Hellmut Fischer, *Angew. Chem.* **46**, 445 (1933); **47**, 687 (1934).

festzustellen. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den angewendeten Hg-Werten ist ausgezeichnet. Es ist dies um so bemerkenswerter, als die Bestimmung zum Teil in Gegenwart großer Überschüsse an Cl⁻ und noch dazu in derart großen Räumengen ausgeführt worden ist. Die Grenzkonzentration liegt demnach etwa bei dem erstaunlichen Wert 1:250 000 000, der bisher von keinem analytischen Verfahren erreicht worden ist und nur durch die anreichernde Wirkung des Extraktionsverfahrens ermöglicht wird. Eine Beeinflussung der Empfindlichkeit der Methode durch überschüssige Cl-Ionen erscheint jedenfalls in diesem Konzentrationsbereich nicht möglich.

Es dürfte aussichtsreich sein, die Hg-Bestimmung in dieser oder ähnlicher Form auch zur Ermittlung von Hg-Spuren in biologischem Material usw. anzuwenden. Auf eine Untersuchung dieser Möglichkeit, bei der vor allem die anreichernde Wirkung der Extraktionsreaktion für ein vereinfachtes Verfahren ausgenutzt werden könnte, wurde hier verzichtet, da sie in eine zu spezielle Richtung geführt hätte. Eine hier noch zu lösende Aufgabe ist jedoch die Entfernung von Spuren oxydierender Stoffe (von der Zerstörung der organischen Substanz), welche die Dithizonreaktion sonst stören können.

IV. Bestimmung des Quecksilbers neben anderen Metallen.

Bei Verwendung der Reaktion des Quecksilbers in saurer Lösung bietet die Bestimmung neben den meisten Metallen keine Schwierigkeiten. In saurer Lösung reagieren mit Dithizon lediglich Cu, Ag, Au, Pd und zweiwertiges Pt. Neben den anderen Metallen kann daher Hg direkt ohne weiteres bestimmt werden. Für die Bestimmungen kommen im allgemeinen Hg-Gehalte von Prozentsen herab bis zu Tausendstelprozentsen in Betracht. Für die Bestimmung kleiner Hg-Gehalte ist im folgenden eine Anzahl Beispiele angegeben, die vor allem auch zur Ermittlung der unteren Grenze der noch sicher bestimmbarcn Hg-Gehalte dienen sollten.

Wie weiter ausgeführt werden soll, gelingt unter bestimmten Bedingungen auch eine Bestimmung des Quecksilbers neben Kupfer, welches zwar in saurer Lösung reagiert, aber eine geringere Affinität zum Dithizon als das Quecksilber besitzt.

1. Bestimmung von Quecksilber neben Zink.

Zink reagiert in saurer Lösung im allgemeinen nicht mit Dithizon; lediglich bei Anwesenheit eines großen Zn-Überschusses gegenüber Hg kann die Rotfärbung des Zinks auftreten¹⁾. Hg reagiert jedoch auf jeden Fall vor Zn, d. h. erst nach Umsetzung des gesamten Quecksilbers mit Dithizon erfolgt die Zn-Reaktion. Um zu vermeiden, daß unnötig viel Zn extrahiert wird, hält man den Überschuß an Dithizon über die zur Bindung des Quecksilbers notwendige Menge möglichst klein.

Die Hg-Extraktion erfolgt aus mineral-saurer Lösung (z. B. etwa 0.5 bis 0.8 n) in der bereits beschriebenen Weise (vgl. S. 244). Die

¹⁾ Vergl. Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, diese Ztschrft. **101**, 13 (1935).

abgetrennte Lösung von Hg-Dithizonat in CCl_4 wird zur Entfernung von anhaftendem Zn zwei bis dreimal im Scheidetrichter mit einigen *ccm* 0,2 n-Mineralsäure gewaschen. Sie kann dann für die Titration verwendet werden. Zur colorimetrischen Bestimmung wäscht man noch einmal mit destilliertem Wasser und entfernt den Überschuß von Dithizon gemäß der auf S. 244 gegebenen Vorschrift.

Die folgende Tabelle V enthält als Beispiel eine Anzahl Werte von colorimetrischen und titrimetrischen Hg-Bestimmungen neben großen Zn-Überschüssen. Es geht hieraus hervor, daß man noch sehr kleine Hg-Gehalte, z. B. Tausendstelprozente Hg im Zink mit genügender Sicherheit bestimmen kann. Natürlich bestehen für die Bestimmung größerer Gehalte, z. B. von Prozenten Hg nicht die geringsten Schwierigkeiten. Das Titrationsverfahren liefert etwas genauere Werte als die colorimetrische Methode.

Tabelle V.

Nr.	Zn <i>mg</i>	Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	% Hg im Zn	Bemerkungen
1	380	101,3	103,5	+ 2,2	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Colorimetrisch
2	380	101,3	98,0	- 3,3	$2,7 \cdot 10^{-2}$	"
3	380	45,0	47,5	+ 2,5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	"
4	380	45,0	44,1	- 0,9	$1,2 \cdot 10^{-2}$	"
5	250	11,3	10,0	- 1,3	$4,5 \cdot 10^{-3}$	"
6	380	11,3	14,0	+ 2,7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	"
7	500	101,3	101,7	+ 0,4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Titrimetrisch
8	500	101,3	99,8	- 1,5	$2,0 \cdot 10^{-2}$	"
9	500	101,3	100,3	- 1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	"
10	500	11,3	12,5	+ 1,2	$2,3 \cdot 10^{-3}$	"
11	500	11,3	11,9	+ 0,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$	"
12	500	11,3	11,4	+ 0,1	$2,3 \cdot 10^{-3}$	"

Für die Durchführung der Bestimmungen diene Zinksulfat ($\text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ puriss. Merck). Spuren von in saurer Lösung reagierenden Metallen wurden vor Zusatz von Hg-salz durch Extraktion mit Dithizonlösung entfernt.

2. Bestimmung von Quecksilber neben Cadmium.

Die Bestimmung des Quecksilbers wird in Gegenwart von Cd in der gleichen Weise wie bei Anwesenheit von Zink durchgeführt. Über die untere Grenze der Bestimmbarkeit von Hg-Spuren im Cadmium bei Anwendung des colorimetrischen und maßanalytischen Verfahrens gibt Tabelle VI (S. 255) Aufschluß. Bei Anwesenheit von mehr als etwa 100 *mg* Cd in 10 *ccm* tritt nach vollständiger Extraktion des Quecksilbers bei weiterem Zusatz von Reagenslösung nicht eine bleibende Grünfärbung der CCl_4 -Phase auf, sondern es reagiert Cd mit roter Farbe.

Tabelle VI.

Cd mg	Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	% Hg im Cd	Bemerkungen
300	101,3	98,0	— 3,3	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Colorimetrisch
300	101,3	103,5	+ 2,2	$3,4 \cdot 10^{-2}$	„
300	45,0	44,0	— 1,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	„
300	45,0	46,1	+ 1,1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	„
300	11,3	9,5	— 1,8	$3,8 \cdot 10^{-3}$	„
300	11,3	11,0	— 0,3	$3,8 \cdot 10^{-3}$	„
500	112,6	114,1	+ 1,5	$2,2 \cdot 10^{-2}$	Titrimetrisch
500	112,6	114,7	+ 2,1	$2,2 \cdot 10^{-2}$	„
500	56,3	56,8	+ 0,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	„
500	11,3	12,8	+ 1,5	$2,3 \cdot 10^{-3}$	„
500	11,3	10,6	— 0,7	$2,3 \cdot 10^{-3}$	„
500	11,3	12,0	+ 0,7	$2,3 \cdot 10^{-3}$	„

Die Bestimmungen wurden mit einer mit Dithizon gereinigten sauren Cd-acetatlösung (puriss. Merck) durchgeführt.

3. Bestimmung von Quecksilber neben Blei.

Über die Ausführung des Verfahrens ist wiederum das gleiche zu sagen wie bei der Bestimmung neben Zink (vergl. oben). Die Ergebnisse von Beleganalysen nach der colorimetrischen oder titrimetrischen Methode zeigt Tabelle VII. Die Größenordnung der noch erfaßbaren Hg-Gehalte liegt wiederum bei Tausendstelprozenten. Bei Anwesenheit von über etwa 300 mg Pb in 10 ccm Lösung tritt bei weiterer Extraktion im Anschluß an die Orangefärbung des Quecksilbers statt der Grünfärbung die rote Bleifärbung auf.

Tabelle VII.

Pb mg	Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	% Hg im Pb	Bemerkungen
300	101,3	105,0	+ 3,7	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Colorimetrisch
300	101,3	100,0	— 1,3	$3,4 \cdot 10^{-2}$	„
300	45,0	47,5	+ 2,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	„
300	45,0	46,5	+ 1,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	„
300	11,3	9,5	— 1,8	$3,8 \cdot 10^{-3}$	„
300	11,3	11,0	— 0,3	$3,8 \cdot 10^{-3}$	„
500	101,3	99,4	— 1,9	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Titrimetrisch
500	101,3	98,6	— 2,7	$2,0 \cdot 10^{-2}$	„
500	45,0	44,7	— 0,3	$9,0 \cdot 10^{-3}$	„
500	45,0	45,3	+ 0,3	$9,0 \cdot 10^{-3}$	„
500	11,3	12,3	+ 1,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	„
500	11,3	11,8	+ 0,5	$2,3 \cdot 10^{-3}$	„

Für die Untersuchungen wurde Bleiacetat puriss. Merck verwendet. Die angesäuerte Pb-Lösung wurde vor Zusatz der zu bestimmenden Hg-Menge durch Schütteln mit Dithizonlösung von in saurer Lösung reagierenden Verunreinigungen gereinigt¹⁾.

4. Bestimmung von Quecksilber neben Wismut.

Ausführung wie vorher. Größere Bi-Mengen (etwa 200 mg) reagieren auch in saurer Lösung teilweise mit einer Mischfarbe zwischen Grün und Orangerot, welche im Anschluß an die Extraktion des Quecksilbers auftritt. Als Beispiele sind in Tabelle VIII einige Werte für das titrimetrische Verfahren angegeben. Für die Bestimmungen wurde Wismutnitrat (chemisch rein, Merck) verwendet. Es wurde durch Extraktion in saurer Lösung mit Dithizon von störenden Verunreinigungen befreit.

Tabelle VIII.

Bi mg	Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	% Hg im Bi
400	101,3	100,4	— 0,9	$2,5 \cdot 10^{-2}$
400	101,3	101,1	— 0,2	$2,5 \cdot 10^{-2}$
400	45,0	45,1	+ 0,1	$1,1 \cdot 10^{-2}$
400	45,0	45,9	+ 0,9	$1,1 \cdot 10^{-2}$
400	11,3	12,4	+ 1,1	$1,1 \cdot 10^{-2}$
100	11,3	12,9	+ 1,6	$1,1 \cdot 10^{-2}$
400	11,3	13,3	+ 2,0	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Die Werte stimmen in befriedigender Weise überein.

5. Bestimmung des Quecksilbers neben Kupfer.

Kupfer reagiert bekanntlich ebenfalls in saurer Lösung, jedoch mit einer violetten Färbung. Die Affinität des Quecksilbers zum Dithizon ist unter diesen Bedingungen bedeutend stärker als diejenige des Kupfers. Daher reagiert Hg auch in Gegenwart eines sehr erheblichen Überschusses an Cu stets zuerst. Erst nach erfolgter Umsetzung des Quecksilbers mit dem Reagens tritt die Cu-Reaktion auf.

Hg verhält sich also wie Ag, das ebenfalls bevorzugt vor Cu reagiert²⁾. Während jedoch die Ag-Reaktion durch Cu-Mengen über etwa 10 mg schon etwas störend beeinflusst wird, reagiert Hg noch neben z. B. etwa 500 mg Cu ohne Störung.

Eine colorimetrische Bestimmung neben Cu gelingt naturgemäß wegen der hindernden Färbung des Cu-Dithizonates nicht, wohl aber kann man das Quecksilber nach dem maßanalytischen Verfahren ohne weiteres

¹⁾ Vergl. Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, diese Ztschrft. 101, 11 (1935). — ²⁾ Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, a. a. O.

bestimmen. Die Bestimmung wird unter den gleichen Bedingungen wie bisher ausgeführt (s. oben). Man extrahiert, bis anschließend an die Orangefärbung des Quecksilbers deutlich die violette Farbe des Kupfers zu sehen ist.

Tabelle IX gibt die Resultate der neben Cu durchgeführten Bestimmungen wieder.

Tabelle IX.

Cu mg	Angewendet Hg γ	Gefunden Hg γ	Fehler γ	% Hg im Cu
100	56,3	56,4	+ 0,1	$5,6 \cdot 10^{-2}$
500	112,6	111,2	— 1,4	$2,2 \cdot 10^{-2}$
500	112,6	111,1	— 1,5	$2,2 \cdot 10^{-2}$
500	56,3	57,3	+ 1,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$
500	11,3	12,7	+ 1,4	$2,3 \cdot 10^{-3}$
500	11,3	12,6	+ 1,3	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Die Genauigkeit der Hg-Bestimmung wird durch die großen Cu-Mengen nicht verringert.

Zusammenfassung.

1. Kleine HgII-Mengen zwischen etwa 100 γ und 10 γ können colorimetrisch mit Hilfe der gefärbten Lösung des Hg-Komplexes in CCl_4 , nach Entfernung eines Dithizonüberschusses mit verdünnter NH_3 -Lösung, bestimmt werden.

2. Die Hg-Bestimmung gelingt indirekt maßanalytisch nach Extraktion des Hg mit eingestellter überschüssiger Dithizonlösung, Umsetzung des Dithizonüberschusses gegen eine bekannte überschüssige Ag-Menge und Rücktitration des Ag-Überschusses mit eingestellter Dithizonlösung¹⁾. Es können Hg-Mengen zwischen etwa 130 γ und 4 γ bestimmt werden. Die Genauigkeit ist etwas größer als beim colorimetrischen Verfahren.

3. Sehr kleine Hg-Mengen zwischen etwa 0,3 γ und 10 γ können durch Mischfarbencolorimetrie bestimmt werden. Durch das Prinzip der „extraktiven Anreicherung“ kann Hg noch in einer Verdünnung von 1:250 000 000 bestimmt werden.

4. Die Hg-Bestimmungsverfahren werden durch Gegenwart von Cl^- nicht gestört.

5. Nach den erwähnten Verfahren ist die Bestimmung von Hg neben allen Metallen außer Ag, Au, Pd und Pt möglich. Bei Ausführung der Titration gelingt die Hg-Bestimmung ohne weiteres neben Cu. Es sind noch $10^{-3} \%$ Hg in anderen Elementen einwandfrei bestimmbar.

¹⁾ Vergl. Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, diese Ztschrft. **101**, 1 (1935).

Über die Bestimmung von Gasspuren in Luft mit dem Waschrohr nach H. Cauer.

Von

E. Quitmann.

Aus dem Hygienischen Institut im Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin.
Dr. Sütterlin.

[Eingegangen am 1. April 1935¹⁾.]

Die Bestimmungsmöglichkeiten von Beimengungen, welche nur in Spuren, d. h. in der Größenordnung von γ auf 1 cbm in der Luft vorkommen, sind an die Bedingung geknüpft, daß verhältnismäßig große Luftmengen in kurzer Zeit mit möglichst wenig einer geeigneten Reaktionslösung ausgewaschen werden können. Für diesen Zweck geeignete Apparaturen wurden mehrfach beschrieben und dienten dazu, den Jodgehalt der Luft zu ermitteln und seine Veränderungen zu verfolgen. Th. v. Fellenberg²⁾ drückte rund 4,5 cbm Luft in 1 Stunde durch die mit mehr als 0,5 l verdünnter (0,5%iger) Pottaschelösung beschickte Waschvorrichtung. Wagner³⁾, bzw. J. Gangl benötigte zur Füllung seiner etwa 75 cm hohen Gefäße und zum Nachwaschen der in diesen befindlichen Glasperlen im ganzen eine noch größere Menge Pottaschelösung. B. Bleyer, J. Schwaibold und B. Harder⁴⁾ saugten stündlich etwa 1 cbm Luft durch rund 700 ccm Pottaschelösung, in der etwa 5 g Pottasche enthalten waren.

Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeits- und auch Reagensmengen waren bei diesen Versuchen immer noch ziemlich groß, so daß eine weitere Verminderung derselben wünschenswert erschien. Auch eine Verkleinerung und Vereinfachung der Absorptionsapparatur war erstrebenswert. Dieses Ziel sucht H. Cauer⁵⁾ mit einem Waschrohr zu erreichen, mit welchem in der chemischen Abteilung des Hauptgesundheitsamtes der Stadt Berlin einige im folgenden mitgeteilte Versuche durchgeführt wurden.

Das Waschrohr besteht aus einem verhältnismäßig weiten, senkrecht gestellten, geraden Glasrohr. Es ist an seinem unteren Ende zu einem erheblich engeren, kurzen Rohr ausgezogen und besitzt am oberen Ende eine kugelförmige Erweiterung, die an ihrem Scheitel in das Gasaustrittsrohr übergeht. In das Waschrohr ist dicht oberhalb seiner unteren Verengung eine den ganzen Rohrquerschnitt bedeckende Glasfilterplatte

¹⁾ Die Veröffentlichung dieser Abhandlung wurde verzögert, weil die Beschreibung der Cauerschen Apparate erst jetzt erfolgen konnte. —

²⁾ Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jodes (1926); vergl. auch diese Ztschrft. **65**, 330 (1924 25). — ³⁾ Der Jodgehalt der Luft als klimatologisches Agens, Wien. med. Wochenschr. 1929, Nr. 34, S. 13.

— ⁴⁾ Biochem. Ztschrft. **251**, 87 (1932). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **103**, 166 (1935).

(Schott u. Gen., Jena, Porenweite 2—3) eingeschmolzen. Seine untere Verjüngung taucht, durch einen dicht schließenden Gummistopfen hindurchgehend, in ein kleines, enghalsiges, mit seitlichem Rohransatz versehenes Gefäß, das zur Aufnahme der Waschflüssigkeit vor Einschaltung und nach Unterbrechung des Luftstromes dient. Die durch die zusammengestellte Apparatur hindurchgesaugte Luft tritt in das Ansatzrohr des oben erwähnten, kleinen Gefäßes ein, treibt die dort eingefüllte Reaktionslösung in das Waschrohr hinein und verwandelt sie oberhalb der Filterplatte in eine Schaumsäule. Die Stärke des Luftstromes ist so einzustellen, daß die Schaumsäule etwa ein Drittel der Höhe des Waschrohres einnimmt und sich nicht von der Filterplatte abhebt. Die Größenmaße der Apparatur und die Menge der in diese einzufüllenden Waschflüssigkeit richten sich nach der gewünschten Stärke des Luftstromes.

Zur Erprobung der Waschwirkung dieser Einrichtung diene ein rund 25 cm langes und etwa 2,5 cm weites Waschrohr der beschriebenen Art. Die mit einer Beimengung beladene Luft wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 4 l in 1 Minute durch das Rohr angesaugt und dann durch einen Gaszähler gedrückt. Die Menge der Waschflüssigkeit betrug 10—15 ccm einer geeigneten Lösung. Um die Vollständigkeit der Absorption zu prüfen wurde ein zweites, dem ersten gleiches Waschgefäß nachgeschaltet; am Schluß des Versuchs wurde die in beiden Rohren gebundene Substanz bestimmt. Im Laufe der Versuche stellte es sich heraus, daß der starke Luftstrom sehr geringe Mengen der Waschflüssigkeit zerstäubte und so Spuren des zu bindenden Stoffes mechanisch in das zweite Rohr verschleppte. Durch Zwischenschaltung eines Wattefilters oder eines kleinen, als Tröpfchenfänger wirkenden Gefäßes ließ sich dieser meist unwesentliche Verlust vermeiden.

Als Zusatz zur Luft kamen Jod, Chlorwasserstoff, Ammoniak und Ozon zur Anwendung. Jod wurde anfänglich durch freiwilliges Verdunsten aus einem geöffneten, mit Jod beschickten Gefäß der Luft beigemischt. Bei weiteren Versuchen kam eine gemessene Menge einer alkoholischen Jodlösung von bekanntem Gehalt zur Verwendung; sie wurde in ein auf 50°—60° erhitztes, vor die Waschrohre geschaltetes Mischgefäß langsam (etwa 0,1 ccm in 1 Minute) eingetropft, während die Luft hindurchströmte. Bei Chlorwasserstoff und Ammoniak erfolgte die Beladung des Luftstromes in der gleichen Weise. Ozon wurde in der zu prüfenden Luft durch Einschalten einer im Versuchsraum aufgestellten Quarzlampe erzeugt. Die Verwendung alkoholischer (96 Raumprozent) an Stelle wäßriger Lösung erwies sich als zweckmäßig, da wäßrige Lösungen nicht vollständig genug verdampften. Eine Beeinträchtigung der Absorptionswirkung durch den Alkohol wurde nicht festgestellt; nur verursachte er eine Vergrößerung der Schaumsäule.

Das Jod wurde in Pottaschelösung (15 ccm einer etwa 15%igen

Lösung) aufgefangen und nach dem Verfahren von Th. v. Fellenberg bestimmt¹⁾. Zur Bindung des Chlorwasserstoffes diente 0,1 n-Natronlauge (10 ccm) und zu seiner Bestimmung 0,1 n-Silberlösung (Mikrobürette) nach Neutralisation der Lauge mit Salpetersäure. Ammoniak ließ sich mit verdünnter (5%iger) Schwefelsäure festhalten (10 ccm) und colorimetrisch mit Neßlerreagens bestimmen. Die Ermittlung des Ozongehaltes geschah durch Feststellung des Jodverlustes, den 10 ccm einer 100 γ Jod als Jodkalium enthaltenden, mit wenig Natriumacetat neutral gehaltenen Lösung durch den Luftstrom erlitten²⁾.

Aus den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß das verwendete, neuartige Waschrohr den anfänglich aufgestellten Forderungen weitgehend entspricht. Es gelingt mit einer verhältnismäßig geringen Menge Waschflüssigkeit, Gasspuren aus einer ziemlich großen Luftmenge bei hoher Stromgeschwindigkeit praktisch vollständig herauszuwaschen. Bei Zusatz dosierter Stoffmengen zum Luftstrom konnten innerhalb der Versuchsfehler die eingebrachten Substanzmengen wiedergefunden werden. Es wurde hierbei beobachtet, daß Jod und Chlorwasserstoff in gewissem Umfang (gegen 0,2 γ je 1 ccm der Glasoberfläche) von der inneren, trockenen Wandung des vorgeschalteten gläsernen Mischgefäßes festgehalten wurden, Ammoniak jedoch nicht an der Glaswandung haften blieb.

Die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse findet sich in den folgenden Tabellen:

1. Bindung von Joddämpfen (in nicht genau dosierter Menge).

Versuch Nr.	Dauer Stdn.	Luft- menge Liter	Zimmer- tem- peratur ° C	Entfernung des Jodgefäßes von der Eintrittsöffnung des Waschrohres cm	Gefundene Jodmenge in γ		
					in Rohr		im Zwischen- gefäß
					1	2	
1	2	260	22	100	0,75	0,0	—
2	0,75	120	22	—	40000	35	—
3	1	452	20—22	10	1000	16	—
4	1	247	20—22	10	800	4	—
5	1,33	304	22	50	121	20,3	—
6	1	248	23	60	20	0,0	—
7	1	242	23	60	34	0,0	—
8*)	1	252	11—17	10	580	0,0	—
9	1	237	22—26,5	5	2800	0,6	—
10	1	237	16—20	5	600	1,0	2,0

*) Bei den Versuchen 8 und 9 war ein Wattebausch als Schwebstofffilter zwischen Rohr 1 und 2 und bei Versuch 10 ein Zwischengefäß an seiner Stelle als Tröpfchenfänger eingeschaltet worden.

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ H. Cauer, Veröffentl. aus d. Gebiete d. Medizinalverwaltung 39, Heft 6, 87 (1933).

2. Bestimmung von Luftbeimengungen (unter Dosierung der Zusätze).

Zugesetzte Substanz	Jod	Chlorwasser- stoff	Ammoniak
Durchgesaugte Luftmenge . . .	300 Liter in 1 Stde.	545 Liter in 2 Stdn.	516 Liter in 2 Stdn.
Eingebrachte Substanzmenge . .	1119 γ	3290 γ	2340 γ
Gefundene Substanzmenge im			
1. Rohr =	990 γ	3051 γ	2300 γ
2. Rohr =	4,8 γ	18,3 γ	3,0 γ
Zwischengefäß =	7,7 „	36,5 „	1,5 „
Mischgefäß =	110 „	127,8 „	0,0 „
Insgesamt .	1112,5 γ	3233,6 γ	2304,5 γ

3. Bestimmung von Ozon in Luft.

Luftmenge	150 Liter in 32 Minuten
Eingebrachte Jodmenge (als KJ je Rohr) .	100 γ
Wiedergefundene Jodmenge im 1. Rohr . .	70 „
2. Rohr . .	100 „
Aus dem Jodverlust berechnete Ozonmenge	5,7 γ = 38,0 γ in 1 cbm.

Zusammenfassung.

Das nach Angabe von H. Cauer hergestellte Waschrohr gestattet, mit kleinen Mengen Waschflüssigkeit bei hoher Geschwindigkeit des Luftstromes Gasspuren aus der Luft quantitativ abzuscheiden. Die Form des Gefäßes erlaubt eine leichte, quantitative Auswaschung und Überführung der Lösung in ein anderes Gefäß, in welchem die quantitative Bestimmung des gefundenen Stoffes vorgenommen werden soll.

Über die Bestimmung des Wismuts mit 8-Oxychinolin.

Von

Friedrich Hecht und Richard Reissner.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 3. August 1935.]

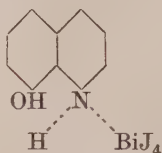
I. Zur Bestimmung als wismutjodwasserstoffsäures 8-Oxychinolin.

In unserer vor kurzem erschienenen Arbeit über eine Bestimmung des Wismuts mit Naphthochinolin [„Naphthin“¹⁾] nahmen wir Bezug auf eine Veröffentlichung von R. Berg und O. Wurm²⁾, in welcher außer der Cadmiumbestimmung mit Hilfe von Naphthochinolin auch eine

¹⁾ Diese Ztschrft. **103**, 88 (1935). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927); vergl. diese Ztschrft. **72**, 178 (1927); **98**, 287 (1934).

Bestimmung des Wismuts als wismutjodwasserstoffsäures 8-Oxychinolin beschrieben ist. Sie wird auch als Halbmikromethode empfohlen. Sie ermöglicht eine Trennung des Wismuts von Cd, FeII, Ni, Co, MnII, Zn, CrIII, Al, Mg, AsIII, CuII, SbIII.

Nach der Angabe der beiden Autoren hat der feurigrote Niederschlag die Zusammensetzung:



oder $(C_9H_7ON) \cdot HBiJ_4$, mit einem Umrechnungsfaktor für Wismut 0,2422.

Das Wismut wird nach dieser Vorschrift in schwach schwefel- oder salpetersaurer Lösung mit Oxin und einer Jodkaliumlösung gefällt. Hierauf wird sofort filtriert und mit einer Waschflüssigkeit, welche Oxin, Schwefelsäure, Jodkalium und Hydrazinsulfat enthält, gewaschen. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und das Jodid des Komplexes titriert. Es handelt sich also um eine maßanalytische Methode.

Die Trennung von Antimon und Zinn wird durch Gegenwart von Natriumtartrat erreicht. Die oxydierende Wirkung von CuII- und FeIII-Ion auf die anwesende Jodwasserstoffsäure kann durch Zusatz von Pyridin, wobei sich komplexe säurebeständige Cupri- und Ferri-Pyridinverbindungen bilden, ausgeschaltet werden.

Wir prüften diese Methode vom Standpunkt einer etwaigen gravimetrischen Auswertung nach, wobei wir auch Weinsäure zusetzten, um unter denselben Bedingungen zu arbeiten, die für die Trennung des Wismuts von Antimon und Zinn von R. Berg und O. Wurm vorgeschrieben werden.

Das Ergebnis unserer Versuche war, kurz zusammengefaßt, folgendes. Es empfiehlt sich, den Jodkaliumzusatz gegenüber den Angaben von R. Berg und O. Wurm noch etwas zu erhöhen. Die Resultate nach dem Trocknen bei 105^0 streuen einigermaßen. Ganz ähnlich wie bei der erwähnten Naphthinmethode zur Bestimmung des Wismuts wurde zuerst mit der Waschflüssigkeit, in der der Niederschlag unlöslich ist, und dann mit einer abgemessenen Menge reinen Wassers gewaschen, wobei auch im vorliegenden Falle im Filtrat sowohl Jodid als auch Oxin nachweisbar war. Der entsprechende Anteil des Niederschlages scheint dabei in Wismut-o-Oxychinolat überzugehen. Bei einer Trocknungstemperatur von 105^0 ist sehr schwer Gewichtskonstanz zu erreichen. Den abgesaugten Niederschlag lufttrocken zu wägen, ist jedoch wegen seiner amorphen Beschaffenheit beinahe unmöglich, zumindest äußerst zeitraubend. Diese Beschaffenheit des Niederschlages erschwert natürlich auch das Aus-

waschen sehr. Ferner ist im Filtrat mit Schwefelwasserstoff oft noch Wismut spurenweise nachweisbar.

Alle diese Nachteile erlauben demnach kaum eine gravimetrische Bestimmung des Wismuts als $(C_9H_7ON) \cdot HBiJ_4$. Im günstigsten Falle wäre lediglich eine Kompensationsmethode, ähnlich der bei der Naphthinbestimmung des Wismuts, zu erhoffen gewesen. Aus diesen Gründen unterließen wir weitere Bemühungen als zu wenig Erfolg versprechend.

II. Die Bestimmung des Wismuts als 8-Oxychinolat.

Auf der Suche nach einer befriedigenden Mikrobestimmung des Wismuts prüften wir auch die von R. Berg¹⁾ angegebene Wägung des Wismuts als 8-Oxychinolat. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Makrofällung, wie sie R. Berg beschreibt, auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

Nach R. Berg ist die Zusammensetzung des Wismut-Oxychinolin-niederschlags die folgende:

die des bei 100° getrockneten Niederschlags: $Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$, entsprechend einem Wismutgehalt von 31,71%²⁾ bzw. einem Bi_2O_3 -Gehalt von 35,35%;

die des bei 130° getrockneten Niederschlags: $Bi(C_9H_6ON)_3$ ohne Wasser, entsprechend einem Wismutgehalt von 32,60%³⁾ bzw. einem Bi_2O_3 -Gehalt von 36,34%.

Wir arbeiteten vorerst nach der Fällungsvorschrift von R. Berg (a. a. O). Lediglich in bezug auf das Fällungsreagens nahmen wir eine Abänderung vor, indem wir an Stelle der von dem Autor angegebenen alkoholischen oder acetonischen Oxinlösung eine Oxinacetatlösung mit einem Gehalt von 4% Oxin und etwa 8% Essigsäure verwendeten. Es wurde etwa das 4fache der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Oxin zugesetzt. Was die Wägungsform betrifft, so wurde der Niederschlag sowohl nach Trocknen bei 100° als auch nach Trocknen bei 130° zur Wägung gebracht. Dabei zeigte sich, daß die Auswagen auch nach wiederholtem, je 1stündigem Erhitzen bei 130° unter Zugrundelegung der Formel $Bi(C_9H_6ON)_3$ durchschnittlich zu hoch waren. Es erweckte dies den Anschein, als ob die Temperatur von 130° für eine vollständige Entfernung des Krystallwassers aus der Verbindung $Bi(C_9H_6ON)_2 \cdot H_2O$ noch etwas zu tief wäre, welche bei 100° vorliegt. Es wurde daher bei 140° getrocknet, wobei jedoch erst nach 4–6 Stunden Gewichtskonstanz eintrat. Nach unseren Erfahrungen kann dies auch auf eingeschlossenes, überschüssiges Fällungsmittel hinweisen.

Als Wismutsalz-Lösung wurde eine $Bi(NO_3)_3$ -Lösung verwendet, welche schon zur Untersuchung der Naphthinmethode gedient hatte. 10 cm dieser Lösung entsprachen 0,0275 g Bi_2O_3 .

¹⁾ Diese Ztschrft. 72, 177 (1927). Journ. f. prakt. Chemie 115, 178 (1927). — ²⁾ Nach einer Gehaltsbestimmung: 31,69% Bi. — ³⁾ Nach einer Gehaltsbestimmung: 32,60% Bi.

Tabelle.

Resultate der nach der Bergschen Vorschrift durchgeführten Bestimmungen:

a) Reihe der bei 100° getrockneten Niederschläge:

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>g</i>	Auswage $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <i>g</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>g</i>
1*)	0,0275 ₃	0,0771	0,0272 ₆
2**)	0,0550 ₆	0,1570	0,0555
3	0,0550 ₆	0,1551 ₅	0,0548 ₄
4	0,0550 ₆	0,1542	0,0545 ₄
5	0,0550 ₆	0,1566 ₅	0,0553 ₆
6	0,0550 ₆	0,1553 ₅	0,0549 ₁
7	0,0550 ₆	0,1534 ₅	0,0542 ₄
8	0,0550 ₆	0,1575 ₅	0,0556 ₈
9	0,0550 ₆	0,1564 ₅	0,0553

Mittelwert 0,0549₈ g Bi_2O_3
in 20 ccm Wismutlösung

* 10 ccm Wismutlösung verwendet. — ** Hier und bei allen folgenden Bestimmungen der Reihe wurden 20 ccm Wismutlösung verwendet.

b) Reihe der bei 140° getrockneten Niederschläge:

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>g</i>	Auswage $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ <i>g</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>g</i>
1*)	0,0275 ₃	0,0754 ₅	0,0274 ₂
2**)	0,0550 ₆	0,1522 ₅	0,0553 ₂
3	0,0550 ₆	0,1495 ₅	0,0543 ₄
4	0,0550 ₆	0,1495 ₅	0,0543 ₄
5	0,0550 ₆	0,1521	0,0552 ₈
6	0,0550 ₆	0,1494 ₅	0,0543
7	0,0550 ₆	0,1506 ₅	0,0547 ₆
8	0,0550 ₆	0,1530 ₅	0,0556 ₂
9	0,0550 ₆	0,1521	0,0552 ₈

Mittelwert 0,0549₀ g Bi_2O_3
in 20 ccm Wismutlösung

*) 10 ccm Wismutlösung verwendet. — **) Hier und bei allen folgenden Bestimmungen der Reihe wurden 20 ccm Wismutlösung verwendet.

Wenngleich also nach der geringfügig abgeänderten Bergschen Vorschrift im Mittel gute Resultate erzielt wurden, so streuen die Werte der einzelnen Bestimmungen (besonders beim Trocknen bei 140°) doch ganz beträchtlich. Wir suchten daher die Methode derart umzuformen, daß sie in jedem einzelnen Fall einwandfreie Resultate zu liefern imstande wäre. Hierbei hatten wir folgende mögliche Fehlerquellen im Auge:

1. Dadurch, daß das Fällungsmittel in einem Guß zur heißen Wismut-Salzlösung zugefügt wird, kann Okklusion von Fällungsreagens erfolgen.

2. Es war denkbar, daß der abfiltrierte Niederschlag einen Teil seines Krystallwassers schon bei 100° verliert, was die teilweise Ursache der Streuung der Werte der Reihe a) in vorstehender Tabelle sein konnte.

Um diesen Bedenken gerecht zu werden, wurde 1. das Fällungsreagens tropfenweise unter beständigem Umrühren zur heißen Wismutsalzlösung zugefügt; 2. wurde der Niederschlag lufttrocken gesaugt und so zur Wägung gebracht.

Die endgültige Fällungsvorschrift, wie sie sich am besten bewährt hat, lautet demnach wie folgt: die Wismutsalzlösung (Nitrat oder Sulfat) wird für je 10 *mg* Bi mit 3 *ccm* einer 50%igen Weinsäurelösung versetzt. Hierauf gibt man einige Tropfen Phenolphthalein und Methylrot hinzu und neutralisiert mit verdünntem Ammoniak bis zur schwachen Rötung des Phenolphthaleins. Ist dieser Punkt erreicht, so fügt man so lange tropfenweise Eisessig (2–3 Tropfen von je 0,025 *ccm*) oder besser entsprechend viel verdünnte Essigsäure (10%ig) zu, bis der Umschlagpunkt des Methylrots von Gelb in Rosa erreicht ist. Dann versetzt man noch über diesen Punkt hinaus mit so viel Essigsäure, daß sich in der Lösung nach Zugabe sämtlicher Fällungsreagenzien (demnach bezogen auf das Endvolumen der Lösung) 0,5–1% freie Essigsäure befindet. Das Fällungsvolumen selbst kann innerhalb gewisser Grenzen ohne weiteres variiert werden und kann für je 10 *mg* Bi zwischen 20 und 50 *ccm* betragen. Maßgebend ist es nur in bezug auf die Einstellung der Essigsäurekonzentration, da an Hand einer Reihe von Versuchen mit fortlaufender Steigerung des Essigsäuregehaltes nachgewiesen werden konnte, daß bei einer höheren Konzentration an freier Essigsäure als 1% (1 *g* in 100 *ccm*) die Fällung des Wismutoxins nicht mehr vollständig ist¹⁾. Ist die Konzentration der Essigsäure auf diese Weise eingestellt, so fügt man noch so viel konz. Ammonacetatlösung²⁾ hinzu, daß das Endvolumen der Lösung einen Gehalt von höchstens 3% Ammonacetat aufweist. Höhere Konzentrationen an Ammonacetat sind schädlich und bedingen, wie an Hand von Versuchen nachgewiesen wurde, zu niedrige Resultate (wahrscheinlich infolge Bildung basischer Salze). Nun wird die Mischung auf 60–70° erwärmt und mit dem Vierfachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge an 4%iger, essigsaurer Oxin-

¹⁾ Es empfiehlt sich, möglichst die Essigsäurekonzentration von 1% einzuhalten, da der Niederschlag mit steigender Essigsäurekonzentration gröber krystallin wird, was sowohl für das Auswaschen, als auch das Trocknen an der Luft von Vorteil ist. — ²⁾ Die Ammonacetatlösung wurde wie folgt bereitet: 100 *g* Ammonium aceticum cryst. p. a. Merck wurden in etwa 50 *ccm* Wasser gelöst; die freie Essigsäure, welche im festen Ammonacetat immer vorhanden ist, wurde mit Ammoniak gegen Methylrot annähernd neutralisiert und das Ganze auf 100 *ccm* aufgefüllt.

lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren versetzt. Dann läßt man kurz aufwallen und bis zur Zimmertemperatur abkühlen. Hierauf wird durch einen lufttrocken gewogenen Sintertiegel filtriert und mit heißem Wasser ausreichend gewaschen. Schließlich wird lufttrocken gesaugt und gewogen.

Die nach dieser Fällungsvorschrift erhaltenen Resultate zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>g</i>	Auswage $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <i>mg</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>g</i>
1	0,1376 ₇	0,3887	0,1374 ₀
2	0,0825 ₉	0,2339	0,0826 ₈
3	0,0825 ₉	0,2336 ₅	0,0825 ₉
4	0,0550 ₆	0,1561	0,0551 ₆
5	0,0550 ₆	0,1554 ₅	0,0549 ₅
6	0,0550 ₆	0,1557 ₅	0,0550 ₄
7	0,0550 ₆	0,1557 ₅	0,0550 ₄
8	0,0275 ₃	0,0778	0,0275 ₀
9	0,0110	0,0309	0,0109 ₂
10	0,0055	0,0155	0,0054 ₈
11	0,0022	0,0062	0,0021 ₉

Diese Ergebnisse zeigen, daß unter den angegebenen Bedingungen sehr gute Erfolge erzielt werden können. Nunmehr wurde auch der Versuch unternommen, den Niederschlag bei 100—105° zu trocknen. Die Dauer des Trocknens betrug 1—1½ Stunden. Die folgende Tabelle enthält die dabei gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 <i>g</i>	Auswage $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <i>g</i>	Gefunden Bi_2O_3 <i>g</i>
1	0,0825 ₉	0,2335 ₅	0,0825 ₅
2	0,0825 ₉	0,2338	0,0826 ₄
3	0,0550 ₆	0,1550	0,0548
4	0,0550 ₆	0,1550 ₅	0,0548 ₂
5	0,0550 ₆	0,1557	0,0550 ₄
6	0,0550 ₆	0,1551 ₅	0,0548 ₄
7	0,0275 ₃	0,0778 ₅	0,0275 ₂
8	0,0275 ₃	0,0781	0,0276 ₂

Diese Versuchsreihe zeigt, daß auch beim Trocknen bei 105° recht gute Resultate zu erzielen sind. Die Streuung der Werte beim Arbeiten nach der Bergschen Vorschrift war daher offenbar nicht auf einen teilweisen Verlust des Krystallwassers schon bei 100–105° zurückzuführen.

Mikrobestimmungen.

Da die Bestimmung des Wismuts als $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach obiger Vorschrift sich als makroanalytische Methode so günstig erwiesen hatte, versuchten wir auch, sie für die Zwecke der Mikroanalyse entsprechend umzuarbeiten.

Als Mikro-Wismutsalzlösung diente eine $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit einem Gehalt von 5,507 mg Bi_2O_3 in 10 ccm.

Es bewährte sich nachstehende Fällungsvorschrift: die Wismutsalzlösung (Nitrat oder Sulfat), welche tunlichst kein größeres Volumen als 2,5 ccm einnehmen soll¹⁾, wird in einen lufttrocken gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher gebracht, gegebenenfalls unter Luftdurchsaugen bei 80° etwas eingedampft, für je 1 mg Bi mit 0,3–0,35 ccm einer 50%igen Weinsäurelösung versetzt und durch Umschütteln gut vermischt. Dann fügt man noch je 1 Tropfen einer Phenolphthalein- und einer Methylrotlösung hinzu. Hierauf neutralisiert man mit 10%igem Ammoniak bis zur beginnenden Rotfärbung des Phenolphthaleins. Ist dieser Punkt erreicht, so wird tropfenweise 10%ige Essigsäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins zugefügt; die Lösung ist nun durch das Methylrot gelb gefärbt. Nunmehr fügt man tropfenweise weiter 10%ige Essigsäure bis zum Umschlagspunkt des Methylrots von Gelb nach Rosa zu und über diesen Punkt hinaus noch für je 3 ccm „Endvolumen“ (s. unten) der Lösung weitere 0,15 ccm (der 10%igen Essigsäure) im Überschuß. Dann setzt man für je 3 ccm „Endvolumen“ 0,1 ccm der erwähnten konz. Ammonacetatlösung und noch so viel Wasser hinzu, daß unter Einrechnung des Volumens an Oxinacetatlösung, welche in entsprechender Menge erst als letztes Reagens zugesetzt wird (also nach Zusatz sämtlicher Reagenzien), das „Endvolumen“ sich zu ungefähr 3 ccm oder höchstens dem 1½fachen ergibt. Auf das „Endvolumen“ bezogen, enthält dann die Lösung rund ½% an freier Essigsäure und 3% an Ammonacetat. Es ist dabei keine größere Genauigkeit erforderlich, als sie durch Abschätzen des Flüssigkeitsvolumens in dem Becher mit dem bloßen Auge erreichbar ist, nachdem man den Rauminhalt des Filterbeckers ein- für allemal ausgemessen hat. Sodann wird der Filterbecher auf ein lebhaft siedendes Mikrowasserbad

¹⁾ Das Volumen der ganzen Fällungsmischung nach Zusatz sämtlicher Reagenzien soll 3–4 ccm nicht überschreiten, da sonst ein ausgiebiges Umschwenken der Lösung, das unbedingt notwendig ist, bei dem beschränkten Volumen des Filterbeckers (durchschnittlich 10 ccm) unmöglich ist.

nach W. Reich-Rohrwig¹⁾ gebracht und sein Inhalt auf ungefähr 70° erhitzt. Dann nimmt man den Filterbecher vom Wasserbad und setzt tropfenweise unter beständigem Umschütteln für je 1 mg Bi 0,5 ccm einer 4%igen Oxinacetatlösung zu, worauf abermals auf dem siedenden Wasserbad ½ Minute erhitzt und dann zum Abkühlen beiseite gestellt wird. Hat die Lösung Zimmertemperatur angenommen, so wird filtriert und je nach der Menge des Niederschlages 2—3mal mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Waschen wird in einer Trockenapparatur nach F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Brantner²⁾ lufttrocken gesaugt und gewogen.

Wie die in der folgenden Tabelle enthaltenen Beleganalysen beweisen, ist die Fällung des Wismuts als $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch für die Mikroanalyse sehr gut zu verwenden. Wenngleich sie wegen der geringen Selektivität des Oxins keine analytische Trennung des Wismuts von einer Reihe anderer Elemente ermöglicht, ist sie dennoch als Endbestimmung sehr zu empfehlen.

Tabelle.

Nr.	Angewendet Bi_2O_3 mg	Auswage $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mg	Gefunden Bi_2O_3 mg
1	2,203	6,240	2,206
2	1,652	4,666	1,649
3	0,991	2,789	0,986
4	0,771	2,182	0,771
5	0,551	1,558	0,551
6	0,275	0,764	0,270
7	0,110	0,318	0,112

Schlußbemerkung.

Ganz allgemein wäre vielleicht über Trennungen der Metalle und deren Endbestimmungen auf mikroanalytischem, speziell mineral-mikroanalytischem Gebiet zu sagen, daß man bis auf weiteres bei Gesamtanalysen („Vollanalysen“) wohl Trennungen mit wenigen Ausnahmen nicht mittels organischer Reagenzien, sondern weitgehend nach den klassischen Methoden der Makroanalyse mit anorganischen Reagenzien auszuführen haben wird, selbstverständlich in einer jeweils der mikroanalytischen Arbeitsweise angepaßten Form. Erst nach seiner Isolierung von allen anderen oder wenigstens den meisten der übrigen Metalle, wird man die Endbestimmung des betreffenden Metalles mit einem entsprechenden

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **95**, 160 (1933); **101**, 359 (1935). — ²⁾ Diese Ztschrft. **95**, 159 und 160 (1933).

organischen Fällungsmittel ausführen. Als solches Fällungsreagens eignet sich in vielen Fällen das Oxin, vor allem wegen der krystallinen Beschaffenheit seiner Metallverbindungen. Die selten wirklich einwandfreie Selektivität organischer Fällungsmittel sowie die meist vorhandene Notwendigkeit, sie nach erfolgter Trennung im Filtrat auf umständliche Weise zu zerstören¹⁾, sind gewichtige Gründe, welche gegen ihre Verwendung zu Trennungen, speziell bei komplizierten Trennungsgängen, wie sie die Mineralanalyse erfordert, sprechen. Der immerhin denkbare Weg, für jedes Kation eine spezielle Einwage und ein spezielles organisches Fällungsmittel zu verwenden und auf diese Weise vielleicht im ganzen doch eine Zeitersparnis, wenn auch keine besondere Ersparnis an Analysenmaterial zu erzielen, scheitert im allgemeinen an der erwähnten mangelnden Selektivität dieser Reagenzien. Weniger ins Gewicht fällt die Überlegung — wenn sie auch nicht ganz von der Hand zu weisen ist — daß es immerhin einen gewissen Vorteil bietet, sich der bewährten Trennungsmethoden der Makroanalyse als Richtschnur zu bedienen, wenigstens so lange, als die quantitative Mineral-Mikroanalyse noch nicht genügend ausgearbeitet ist

Zusammenfassung.

Versuche, das wismutjodwasserstoffsäure 8-Oxychinolin zu einer brauchbaren gravimetrischen Bestimmungsmethode des Wismuts heranzuziehen, führten zu keinem Ergebnis. Hingegen lieferte die gravimetrische Wismutbestimmung mit Oxinacetat in essigsaurer Lösung nach gewissen Abänderungen der ursprünglichen Bergschen Vorschrift sowohl makro- als auch mikroanalytisch völlig befriedigende Resultate.

Qualitative Reaktion auf Bromate.

Von

I. M. Korenman, Odessa.

[Eingegangen am 2. September 1935.]

Zum schnellen und empfindlichen Bromatnachweis verwerte ich die Eigenschaft dieser Salze, saure Methylorangelösungen zu entfärben.

Die Reaktion führe ich wie folgt aus: 2 ccm der zu untersuchenden Lösung säuert man mit 1 ccm 3—4 n-Salzsäure an und setzt 1—2 Tropfen etwa 0,015%iger wäßriger Methylorangelösung hinzu. Ist Bromat zugegen, so verschwindet die Rotfärbung rasch.

Erfassungsgrenze 14 γ KBrO_3 in 2 ccm,

Grenzkonzentration 1:143000.

¹⁾ Da oft die neuerliche Fällung eines Ions mit organischen Reagenzien durch das frühere organische Fällungsmittel behindert wird, muß dieses in solchen Fällen mit Salpetersäure, Perhydrol, Nitriersäure usw. vorerst zerstört werden.

Ist kein Bromat vorhanden, so bleibt eine haltbare Rotfärbung bestehen.

Die Reaktion läßt sich auch als Tüpfelmethode ausführen. Auf eine Porzellanplatte gibt man 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung (0,03 *ccm*) und 1 Tropfen des Gemisches (1 Teil 0,015%iger Methylorangelösung und 9 Teile 4 n-Salzsäure). Rasches Verschwinden der Rotfärbung zeugt von dem Vorhandensein von BrO_3^- .

Erfassungsgrenze 0,85 γ KBrO_3 ,

Grenzkonzentration 1:35000.

Gewisse Oxydationsmittel entfärben unter den obenerwähnten Bedingungen Methylorange nicht. Es können z. B. Jodate, Chlorate, Persulfate u. a. Methylorange lediglich beim Ansäuern mit konz. Salzsäure entfärben, in Gegenwart von 4 n-Salzsäure reagieren diese Oxydationsmittel sehr langsam, die Entfärbung vollzieht sich erst nach einigen Minuten. Darum ermöglicht Methylorange den BrO_3^- -Nachweis in Gegenwart von erheblichen Mengen anderer Oxydationsmittel, und zwar:

20 γ KBrO_3	in Gegenwart von	40 <i>mg</i> KJO_3 ,	d. h. $\text{KBrO}_3 : \text{KJO}_3 = 1 : 2000$
„ „ „ „	„	20 „ KClO_3 „	$\text{KBrO}_3 : \text{KClO}_3 = 1 : 1000$
„ „ „ „	„	50 „ KNO_3 „	$\text{KBrO}_3 : \text{KNO}_3 = 1 : 2500$
„ „ „ „	„	200 „ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	d. h. $\text{KBrO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 10000$.

Es lassen sich mit anderen Worten 0,1% KBrO_3 in KClO_3 , 0,05% KBrO_3 in KJO_3 , 0,04% KBrO_3 in KNO_3 und 0,01% KBrO_3 in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nachweisen.

Bekanntlich¹⁾ darf zur Herstellung von Sprengstoffen nur Kaliumchlorat verwendet werden, das nicht mehr als 0,15% KBrO_3 enthält. Die Prüfung von KClO_3 auf das Vorhandensein von KBrO_3 wird mit der angegebenen Reaktion wie folgt vorgenommen: Man löst 0,1 *g* KClO_3 in 10 *ccm* Wasser auf, säuert 2 *ccm* dieser Lösung mit 1 *ccm* 3 n-Salzsäure an und setzt 1—2 Tropfen etwa 0,015%iger Methylorangelösung zu. Ist 0,1% KBrO_3 beigemischt, so verschwindet die Rotfärbung innerhalb einiger Sekunden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der HCl -Konzentration abhängig. Gleichzeitig führt man einen blinden Versuch mit chemisch reinem Kaliumchlorat in genau der gleichen Weise aus. Ist in dem zu untersuchenden Präparat KBrO_3 enthalten, so wird Methylorange durch dessen Lösung bei weitem rascher entfärbt als durch die Lösung von bestimmt reinem Produkt.

Die Bromate sind auch in Gegenwart von Bichromat und Ferricyanid nachweisbar. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und nach Zugabe von Methylorange nehmen reine Bichromatlösungen Orangefärbung und reine Ferricyanidlösungen bräunliche Färbung an. Bei Vorhandensein

¹⁾ F. P. Treadwell und W. T. Hall, Analytische Chemie, I, S. 447, 1933 (russ. Ausgabe).

von BrO_3' tritt die ursprüngliche Gelbfärbung der Lösung rasch wieder auf (verglichen mit der Färbung der zu untersuchenden, mit Salzsäure angesäuerten Lösung). Mit diesem Verfahren gelingt der Bromatnachweis bei folgenden gegenseitigen Verhältnissen:

20 γ KBrO_3 in Gegenwart von 3 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, d. h. $\text{KBrO}_3 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1 : 150$
 „ „ „ „ „ 40 „ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, d. h. $\text{KBrO}_3 : \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 $= 1 : 2000$.

Auch die Nitrite sind imstande, Methylorange in saurer Lösung zu entfärben, wobei aber die Reaktion in Konzentrationen, die schwächer als 1:2000 sind, sehr langsam vor sich geht. So tritt beispielsweise bei 0,6 mg NaNO_2 in 2 ccm vollständige Entfärbung erst nach 2—3 Minuten, bei 0,3 mg NaNO_2 nach 5—6 Minuten auf. Man kann daher bei Vorhandensein von geringen Nitritmengen Bromat nachweisen, durch das Methylorange rasch (in 2—3 Sekunden) entfärbt wird. Nachweisbar sind 20 γ KBrO_3 in Gegenwart von 300 γ NaNO_2 , d. h. $\text{KBrO}_3 : \text{NaNO}_2 = 1 : 15$.

Chloride und Bromide üben keine störende Wirkung auf den Bromatnachweis aus. Von mir wurden in 2 ccm Lösung nach Methylorange-entfärbung

20 γ KBrO_3 in Gegenwart von 400 mg NaCl , d. h. $\text{KBrO}_3 : \text{NaCl} = 1 : 20000$,
 20 γ KBrO_3 „ „ „ 200 „ KBr „ $\text{KBrO}_3 : \text{KBr} = 1 : 10000$
 aufgefunden.

Man kann sich somit dieser Reaktion zum Nachweis geringer Beimischungen von KBrO_3 zu KBr bedienen. 0,2 g der zu untersuchenden KBr -Präparate löst man in 2 ccm Wasser, säuert mit 1 ccm 4 n -Salzsäure an und gibt 1 Tropfen 0,015%iger Methylorangelösung hinzu. Lösungen eines reinen KBr -Präparats behalten ihre Rotfärbung bei, jedoch führt schon 0,01%iger KBrO_3 -Gehalt im Präparat rasche Entfärbung der Lösung herbei.

Beim weiteren Studium der Reaktion zeigte sich, daß das Vorhandensein von KBrO_3 die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen KClO_3 und Methylorange katalytisch beschleunigt. Auf Grund dieser Eigenschaft habe ich folgende katalytische Reaktion auf BrO_3' ausgearbeitet. In zwei Reagensgläser a und b werden a) 2 ccm der zu untersuchenden Lösung und b) 2 ccm Wasser gebracht und dann je 0,3 ccm KClO_3 -Lösung (1 g in 15 ccm Wasser), je 1 ccm 3 n -Salzsäure und je 2 Tropfen etwa 0,015%iger Methylorangelösung hinzugesetzt. Ist in der zu prüfenden Lösung BrO_3' vorhanden, so verschwindet die Rosafärbung viel rascher als beim blinden Versuch.

Die Reaktion ist sehr empfindlich, sie ermöglicht die Auffindung von solchen Bromatmengen, die mittels der obenerwähnten Probe nicht mehr nachweisbar sind.

Erfassungsgrenze 2 γ KBrO_3 in 2 ccm ,
 Grenzkonzentration . . . 1:1000000.

Die potentiometrische Bestimmung der Oxalate mit Silbernitrat.

Von

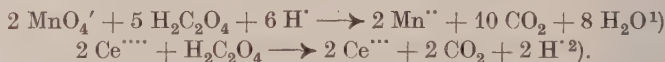
P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj, Rumänien.

Vorsteher: Prof. Dr. G. Spacu.

[Eingegangen am 13. September 1935.]

Für die potentiometrische Bestimmung der Oxalate sind in der Literatur nur zwei auf folgenden Oxydations-Reaktionen beruhende Methoden angegeben:



Erich Müller³⁾ weist darauf hin, daß Oxalat sich nicht potentiometrisch mit Silbernitrat bestimmen läßt, da die beendete Fällung in der Potentialkurve sich durch keine Unstetigkeit kenntlich macht.

Ich nahm das Studium dieser potentiometrischen Titration wieder auf, arbeitete jedoch in alkoholischen Lösungen von verschiedenen Konzentrationen, um diese Schwierigkeiten zu vermeiden. Die 60% Alkohol enthaltende Titrierlösung erwies sich als die zweckmäßigste; durch Einhaltung dieser Bedingungen wurde die Variationskurve der Potentiale regelmäßig und der Potentialsprung präzise und hinreichend stark.

Ausführung der Methode. Als Oxalat habe ich 0,1 m- und 0,2 m-Na₂C₂O₄-Lösungen benutzt; der Titer der Silbernitratlösungen wurde auf elektrometrischem Weg bestimmt. Ich habe mit Lösungen in 60%igem Alkohol gearbeitet und das Volumen der zu titrierenden Lösung auf etwa 80 *ccm* gehalten. Als Indikatorelektrode wurde ein Silberdraht benutzt; das Anfangspotential, gemessen gegen die Kalomel-normalelektrode, ist - 0,100 bis - 0,190 Volt. Während der Titration stellen sich die Potentiale schnell ein; trotzdem ist es aber empfehlenswert, nach jedem Hinzufügen von Silbernitrat noch einige Minuten zu warten, um etwaige Schwankungen der Potentiale zu vermeiden.

¹⁾ C. del Fresno, Ztschrft. f. Elektrochem. **31**, 199 (1925); An. Soc. Espan. Fis. Quim. **23**, 231 (1925); vergl. diese Ztschrft. **99**, 289 (1934). — ²⁾ N. H. Furman, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 755 (1928); J. A. Atanasiu und V. Stefanescu, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1343 (1928); vergl. diese Ztschrft. **83**, 203 (1931). — ³⁾ Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse 5. Aufl., S. 159 (1932).

Da der Potentialumschlag leicht zu bestimmen ist, kann man aus dem Gang der Potentiale durch Interpolation den richtigen Wert des Äquivalenzpunktes berechnen. Im allgemeinen beträgt die Dauer der Titration höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früheren, schon mitgeteilten Bestimmungsmethoden. Der Verlauf der Titration ist aus der dem Versuch V entsprechenden Abb. 25 zu ersehen.

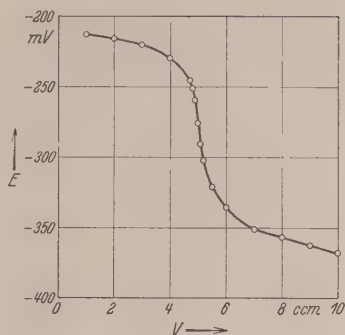


Abb. 25.

Tabelle I. (Versuch Nr. I.)
2,56 ccm 0,1 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung +
80 ccm Alkohol (60 %ig).

V ccm 0,1 m- AgNO_3 - Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 134		
1	246,5		
2	250		
3	255,5		
4	265		
4,8	281,5	65	
4,9	288	80	
5,0	296	150	M
5,1	311	150	
5,2	326	105	
5,3	336,5		

Tabelle II. (Versuch Nr. II.)
2,56 ccm 0,1 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung +
80 ccm Alkohol (60 %ig).

V ccm 0,1 m- AgNO_3 - Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 187		
1	242		
2	246		
3	249,5		
4	259,5		
4,8	279	60	
4,9	285	110	
5,0	296	160	
5,1	312	165	M
5,2	328,5	110	
5,3	339,5		

Maximum bei 5,100 ccm AgNO_3 -Lösg.

Berechnet „ 5,106 „ „ „

Maximum bei 5,108 ccm AgNO_3 -Lösg.

Berechnet „ 5,106 „ „ „

Übersicht 1.

Ver- suche Nr.	Die zu titrierende Lösung	Millivolt	0,1 m- AgNO_3 - Lösung ccm	Maxi- mum be- rech- net
III	2,55 ccm 0,1 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung + 80 ccm Alkohol (60 %ig)	— 303,5 — 320	5,06	5,09
IV	2,55 ccm 0,1 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung + 80 ccm Alkohol (60 %ig)	— 297 — 316	5,06	5,09

Tabelle III. (Versuch Nr. V.)
2,49 ccm 0,2 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung +
80 ccm Alkohol (60 %ig).

V ccm 0,2 m- AgNO_3 - Lösung	E Millivolt	dE dV	
0	-161,8		
1	213		
2	216		
3	220,6		
4	230,1		
4,7	246	58	
4,8	251,8	82	
4,9	260	160	M
5,0	276	156	
5,1	291,6	114	
5,2	303		
5,5	321,3		
6,0	336		
7,0	351		
8,0	357,3		
9,0	363,6		
10,0	369		

Tabelle IV. (Versuch Nr. VI.)
2,50 ccm 0,2 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung +
80 ccm Alkohol (60 %ig).

V ccm 0,2 m- AgNO_3 - Lösung	E Millivolt	dE dV	
0	-145		
1	189		
2	194		
3	200,6		
4	210,2		
4,7	227,2	54	
4,8	232,6	96	
4,9	242,2	227	
5,0	264,9	246	M
5,1	289,5	135	
5,2	303	90	
5,3	312		

Maximum bei 4,995 ccm AgNO_3 -Lösg.

Berechnet „ 4,997 „ „ „

Maximum bei 5,015 ccm AgNO_3 -Lösg.

Berechnet „ 5,027 „ „ „

Übersicht 2.

Ver- suche Nr.	Die zu titrierende Lösung	Millivolt	0,2 m- AgNO_3 - Lösung ccm	Maxi- mum be- rech- net
VII	2,53 ccm 0,2 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung + 80 ccm Alkohol (60 %ig)	— 257,5 — 277,5	5,093	5,080
VIII	2,48 ccm 0,2 m- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung + 80 ccm Alkohol (60 %ig)	— 248,8 — 274	4,964	4,982

Bei gleichartig ausgeführten Versuchen sind in den obigen Übersichten nur diejenigen Millivolt angeführt, zwischen denen die Maxima beobachtet wurden, sowie die Anzahl der ccm AgNO_3 -Lösung, die zu ihrer Erreichung nötig waren.

Das Umschlagspotential gegen die Kalomelnormalelektrode ist $E_U = -0,27$. Wie aus den Ziffern der obigen Tabellen zu ersehen ist, werden bei Anwendung 60%iger alkoholischer Lösungen mit dieser Methode sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien:

Von

H. Brückner.

Apparate. G. Agde und K. E. Vetter¹⁾ haben Laboratoriumsapparaturen für Reaktionen zwischen Bodenkörpern, Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen entwickelt. Diese gestatten unter Beibehaltung des Reaktionsdrucks eine Abtrennung des Bodenkörpers sowie die Entnahme von bodenkörperfreien Flüssigkeitsproben. Die im einzelnen im Original beschriebenen Geräte bestehen aus Autoklaven mit entsprechenden Filtriervorrichtungen.

Einen elektrischen Ofen mit automatischer Temperaturregelung für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung²⁾ nach dem Halbmikroverfahren hat B. Heinemann³⁾ beschrieben. Zunächst dient ein kurzer elektrischer Ofen mit einer Temperatur von etwa 700° zur Vergasung der Substanz. Der zweite Ofen ist ein Zweikammerofen, der mittels zweier Kontaktthermometer und unterteiltem Stromkreis die Mischkatalysatorschicht ($\text{MnO}_2 + \text{PbO}_2$) auf 400°, die PbO_2 -Schicht auf 200° erhitzt. Diese Art der Temperaturregelung ist gegenüber der Vorschaltung von Widerständen auch gegenüber Spannungsschwankungen im Netz betriebssicherer.

Eine einfache Vorrichtung zur automatischen ständigen Veränderung der Temperatur von elektrischen Öfen hat O. Werner⁴⁾ angegeben. Zu diesem Zweck verwendet man als Vorschaltwiderstand für den Ofen einen Spindelwiderstand, der gegebenenfalls unter zusätzlicher Benutzung eines zweiten gewöhnlichen Widerstandes so zu bemessen ist, daß die gewünschte höchste Arbeitstemperatur gerade bei Ausschaltung des Spindelwiderstandes erreicht wird. In einem Beispiel wurde mit Hilfe eines 250 Ohm betragenden Widerstandes, dessen Spindel bei 80 cm Länge eine Ganghöhe von 2 cm hatte, die Temperatur eines dazu passend gewählten Ofens im Lauf von 24 Stunden gleichförmig von 600° auf 100° vermindert.

Der Antrieb der Spindel erfolgt mittels eines 1/25 PS-Motors, dessen Umdrehungszahl durch ein Vorgelege entsprechend herabgesetzt wird. Durch Anbringung eines Wärmefühlers kann bei einer eingestellten Höchst- oder Niedrigsttemperatur ferner der Heizstrom über ein Relais ausgeschaltet werden.

Für die Konstanthaltung der Temperatur von Hochdrucklaboratoriumsautoklaven haben F. J. Dykstra und G. Calingaert⁵⁾ eine Vorrichtung folgender Art empfohlen. Der Autoklav wird von einem Mantelgefäß umgeben, in das eine Flüssigkeit von geeignetem

¹⁾ Chem. Fabrik 7, 407 (1934). — ²⁾ Hersteller: Fa. H. A. Freye, Braunschweig, Kaiser-Wilhelm-Str. 1c. — ³⁾ Chem. Ztg. 58, 991 (1934). —

⁴⁾ Chem. Fabrik 7, 405 (1934). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 383 (1934).

Siedepunkt eingefüllt wird. Außerhalb desselben befindet sich eine Heizdrahtwicklung, die über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement und ein Relais an die Stromleitung angeschlossen wird. Oberhalb des Mantelgefäßes befindet sich ein Dampfdom nebst Kühler. Ferner ist in das Flüssigkeitsbad eine Kupferspirale eingesetzt, um nach Versuchsende die Flüssigkeit und damit den gesamten Autoklaven rasch abkühlen zu können.

Die an Wasserstrahlpumpen zu stellenden Anforderungen hat Ziener¹⁾ zusammenfassend besprochen. Die Saugleistung soll bei einem Wasserdruck von 1—3 atü je Minute 4—8 l Luft betragen; für das erzielte Vakuum wurden beim Auspumpen einer 1 l-Flasche folgende Leistungen in Abhängigkeit vom Wasserdruck festgestellt:

	Wasserdruck atü	Zeitdauer der Saugwirkung Minuten			
		1/2	1	2	4
Erreichtes Vakuum mm Hg	1	—	150	50	13
„ „ „ „	1,5	160	40	15	11
„ „ „ „	3	85	25	12	10

Wenn der Wasserdruck durch Öffnen einer benachbarten Zapfstelle abfällt, so soll die Pumpe noch bei 1,25 atü störungsfrei arbeiten. In die Vakuumleitung werden ferner zweckmäßig ein Sicherheitsgefäß und ein Rückschlagventil eingebaut.

Wasserstrahlpumpen aus Metall sind nach Ansicht des Verfassers weniger geeignet, da Ablagerungen und Verstopfungen, die zu einer Leistungsverminderung führen, nur schwer erkannt werden können.

Ein Abfüllgerät²⁾ für Laboratoriumszwecke³⁾, wie zum Abfüllen und Abmessen von Säuren usw. bei Serienuntersuchungen, besteht aus einem birnenförmigen Vorratsgefäß von 500—1000 ccm Inhalt, aus dem die abzumessende Flüssigkeit durch einen Zweivegehahn in ein angeschmolzenes kalibriertes Standrohr fließen kann. Durch eine einfache Drehung des Hahnes wird daraufhin das abgemessene Volumen abgelassen.

Ein Gerät ähnlicher Ausführungsform hat ferner E. Büttgenbach⁴⁾ kürzlich angegeben.

Für katalytische Reaktionen zwischen regelbaren Flüssigkeits- und Gasmengen hat A. A. Balandin⁵⁾ die Verwendung einer Bürette vorgeschlagen, die mit je einem Hahn mit der Außenluft und mit einer als Flüssigkeitsbehälter dienenden Kugel verbunden ist. Der untere Teil des Büettenrohres ist ebenfalls kugelförmig ausgebildet; in ihn mündet das Gaseinleitungsrohr seitlich ein. An das untere, mit einem Hahn versehene Ende des Büettenrohres schließt sich ein U-Rohr an. Einzelheiten in der Originalarbeit.

¹⁾ Chem. Ztg. 58, 979 (1934). — ²⁾ Hersteller: A. Primavesi, Magdeburg-Neustadt. — ³⁾ Chem. Fabrik 7, 367 (1934). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 58, 833 (1934). — ⁵⁾ Chem. Journ. Ser. W. Journ. physik. Chem. (russ.) 4, 268 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1652 (1934).

Als Zulaufbüretten hat A. Krogh¹⁾ die Verwendung von in der medizinischen Technik verwendeten Rekordspritzen von 1—10 *ccm* Inhalt mit Spitze aus Glas oder rostfreiem Stahl empfohlen. Bei diesen erfolgt die Stempelverstellung durch eine Schraube, deren Umdrehung abgelesen werden kann. Als Anwendungsgebiete werden genannt: Serienbestimmungen, insbesondere mit viscosen oder luftempfindlichen Flüssigkeiten, ferner Sauerstoffbestimmungen nach L. W. Winkler mit frisch gefälltem Manganoxydhydrat.

Eine sich selbsttätig füllende Pipette für das Umfüllen heißer Lösungen hat C. J. B. Thor²⁾ beschrieben. Wie die Abb. 26 zeigt, ist das untere Rohrstück der Pipette nahe an der Erweiterung abgeschnitten und der neue Auslauf zu einer Spitze verengt. Das obere Rohrstück ist zweimal gebogen. Die Pipette wird in der gestrichelt angedeuteten Weise in das Becherglas eingetaucht, bis sie schließlich die ausgezogene gezeichnete Lage einnimmt. Daraufhin entnimmt man die gefüllte Pipette in der üblichen Weise dem Becherglas.

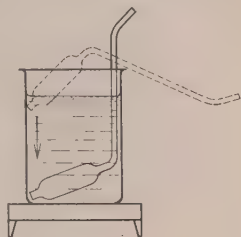


Abb. 26.

Ein neues Modell eines Kippschen Apparates³⁾, das durch die Komm.-Ges. R. Müller, Essen hergestellt wird, zeigt die Abb. 27. Bei diesem kommt vor allem der allmähliche Verbrauch der Säure bei Nichtbenutzung in Wegfall. Das feste Entwicklungsmaterial wird in den mittleren Behälter eingefüllt, der vom unteren Gefäß durch eine Schliffröhre abgeschlossen ist, die sich bis über die Höhe des mittleren Gefäßes verlängert und im oberen Teil mehrere Durchbohrungen enthält, aus denen beim Gebrauch die Säure in das Zersetzungsgefäß eintritt. Die Säure wird wie üblich durch die obere Kugel eingefüllt und füllt den unteren Cylinder aus. Die entstandene Salzlösung wird zeitweise durch den unteren Hahn aus dem mittleren Gefäß abgezogen. Nach dem Abstellen des Gasstromes wird die Säure wieder in die obere Kugel hochgedrückt.

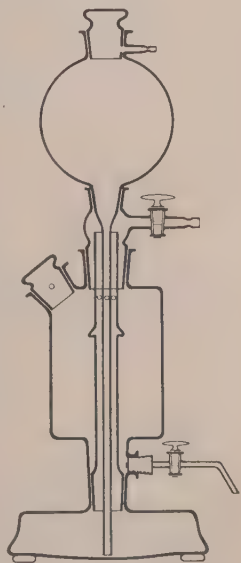


Abb. 27.

Über eine neue Laboratoriumsmühle, den „Mahlautomat“ zur Herstellung einer bestimmten Mehlmenge aus einem Getreidemuster hat G. Mueller⁴⁾ kürzlich berichtet. Die Mühle arbeitet

¹⁾ Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 15, 105 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 4002 (1934); vergl. auch diese Ztschr. 94, 240 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 326 (1934). — ³⁾ Chem. Fabrik 7, 457 (1934). — ⁴⁾ Mühlenlaboratorium 4, 142 (1934).

mit Mahlsteinen, wobei infolge der Verwendung einer besonderen Steinmasse, einer Mischung von Schwarzstein und Silex, nur zwei Durchgänge des Musters notwendig sind. Die Einstellung der Mahlsteine erfolgt durch Handräder, die mit Anschlägen und Skalenscheiben versehen sind, so daß eine einmal gewählte Einstellung mühelos wiederholt werden kann. Das Aschediagramm, d. h. der Aschegehalt des Mehls, in Abhängigkeit vom Ausmahlungsgrad, zeigt bis etwa 60% Ausmahlung einen geradlinigen Verlauf bei etwa 0,5—0,6% Aschegehalt, um erst daraufhin steil auf den Endwert von 1,9% für 100%ig ausgemahlenes Mehl anzusteigen. Damit ist die Einhaltung einer bestimmten Mehlausbeute nicht mehr so wichtig, da die Mehqualität über einen weiten Ausmahlungsbereich praktisch gleich bleibt. Die Vermahlung selbst erfolgt vollautomatisch mit einer

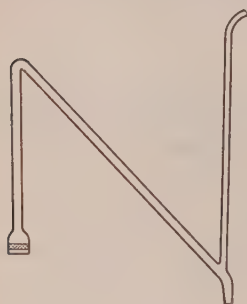


Abb. 28.

Versuchsdauer von 7 Minuten je *kg* Weizen. Nach jedem Versuch läßt man die Mühle 10 Minuten lang leerlaufen, wobei sie sich selbst vollkommen reinigt.

Zwei Laboratoriumshilfsgeräte hat kürzlich H. Barsch¹⁾ beschrieben. Der in Abb. 28 wiedergegebene Heber enthält an der Saugseite eine Glasfilterplatte, so daß er sich vor allem zum Abhebern von Flüssigkeiten eignet, die Niederschläge oder auch Staub,



Abb. 29.

Schmutzteile und dergl. enthalten. Er kann ferner für qualitative Versuche im Reagensglas zum Absaugen verwendet werden.

Der Glasfiliertiegel (Abb. 29) mit umgebogenem Rand wird in ein mit einem seitlich angeordneten Rohrstützen versehenes Reagensglas eingehängt. Zur Dichtung dient ein um den Rand des letzteren gelegter Gummistreifen. Das handliche Gerät ist vor allem für die Schnellfiltration bei der qualitativen Analyse geeignet.

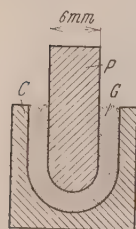


Abb. 30.

Für die Herstellung von kleinen Glasbechern aus gesintertem Glas, die vor allem für eine feine Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten verwendet werden können, haben R. D. Cool und J. D. Graham²⁾ folgende Methode ausgearbeitet. Geräteglas wird in einem Porzellanmörser zerstampft und die geeignete Körnung von 0,25—0,3 mm ausgesiebt. Das so hergestellte Glaspulver (G) füllt man in eine Graphitform C (Abb. 30) und setzt einen Graphitstempel P ein. Das Ganze wird in einem elektrischen Muffelofen für eine Zeitdauer von 20 bis 40 Sekunden auf 1200—1400° erhitzt. Daraufhin entfernt man den Stempel P und erhitzt die Form C einschließlich des gesinterten

¹⁾ Pharm. Zentralhalle **76**, 20, 21 (1935). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 479 (1934).

Materials weitere 30 Sekunden lang bei gleicher Temperatur. Nach Abkühlen löst sich der gesinterte Becher leicht aus der Form und kann an jedes Geräteglasrohr angeschmolzen werden.

Eine ähnliche Herstellungsmethode haben H. V. A. Briscoe und A. R. Lowe¹⁾ angegeben. Gepulvertes Pyrexglas der Korngröße 0,15 bis 0,20 mm wird mit einer Spur konz. Wasserglaslösung angefeuchtet (0,05 ccm je 3—4 g Glaspulver) und daraufhin in einer Form aus Messing durch Erhitzen gesintert. Nach Abkühlen wird die Glasfritte durch Auskochen mit Wasser von überschüssigem Natriumsilicat befreit.

Für Saugfiltrationen, bei denen das Filtrat sofort in einen Erlenmeyerkolben oder eine sonstige Flasche ohne seitlichen Saugansatz gelangen soll, hat L. Cohen²⁾ die Verwendung eines Hilfsgerätes der aus Abb. 31 ersichtlichen Form empfohlen, in das der Goochtiegel oder ein Saugtrichter mittels eines Gummistopfens eingesetzt werden kann.

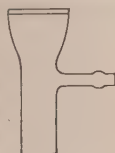


Abb. 31.

Ein neues Zentrifugen-Schnellfilter³⁾ mit porösem Jenaer Glas besteht aus einem Glasrohr mit umgebogenem Rand und eingeschmolzener poröser Filterplatte⁴⁾. Dieses Schnellfilter wird in das übliche konische Zentrifugenglas eingehängt, worauf die Filtration durch Ausschleudern mit der Zentrifuge schnell vonstatten geht.

Nach einer Mitteilung von G. F. Smith und J. L. Gring⁵⁾ kann man sich Gummihalter für Goochtiegel aus Gummistopfen in folgender Weise herstellen: Ein Stopfen von 70/60 mm Durchmesser wird mit einer Bohrung von 43 mm versehen und umgestülpt, worauf er die gewünschte Form erhalten hat. Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche der neuen Außenseite werden mit Hilfe von Sandpapier entfernt. Bei Stopfen der Größe 50/42 mm, bzw. 40/32 mm soll der Durchmesser der Bohrung 35, bzw. 28 mm betragen.

Über ein einfaches Gerät zur Herstellung von Wasser kleinster spezifischer Leitfähigkeit hat kürzlich K. Gostkowski⁶⁾ berichtet. Dieses Gerät zeigt Abb. 32. Es besteht aus einem Kolben K aus Pyrexglas, dem Kühlrohr C, einem Krümmer L und einer Vorlage S. Die letzteren Teile können aus thüringischem Glas hergestellt werden und werden innen mit Paraffin überzogen. Für

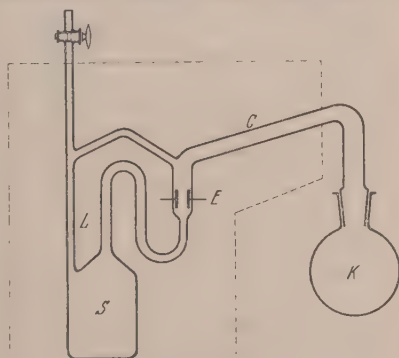


Abb. 32.

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1379. — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 322 (1934). — ³⁾ Hersteller: Fa. W. Pflugbeil & Co., Berlin N 65. — ⁴⁾ Chem. Ztg. 58, 854 (1934). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 385 (1934). — ⁶⁾ Ztschrift. f. physik. Chem. A 170, 149 (1934).

die Ausführung der Destillation wird dreimal destilliertes Wasser in dem Kolben etwa zur Hälfte ausgefroren, der Wasserrest ausgegossen, der Kolben an den Schliff angesetzt, in ein Wasserbad von etwa 30° eingetaucht und das Gerät luftleer gepumpt. Der übrige Teil des Geräts wird mit Eis gekühlt, worauf der in C kondensierte Dampf bei E angesammelt wird. In E befinden sich zwei blanke Platinelektroden. Man bestimmt nun den Widerstand des Destillats entweder mit Brücke und Telephon unter Anwendung eines Niederfrequenzverstärkers oder potentiometrisch mit Wechselstrom von 50 Perioden und einem elektrostatischen Elektrometer der Firma Hartmann und Braun. Bei befriedigender Reinheit des Destillats leert man dieses durch Neigen des Geräts (nach links) in S. Die Destillation kann so lange durchgeführt werden, bis die Paraffinschicht abzublüttern beginnt. Es gelang auf diesem Wege, reines Wasser mit einem Leitvermögen von nur $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu erhalten.



Abb. 33.

Eine neue Form eines Pyknometers¹⁾ ist in Abb. 33 wiedergegeben²⁾. Dessen Vorteil besteht darin, daß die bei der Entnahme und beim Mischen von Flüssigkeitsproben entstehenden Luftblasen, die mitunter in das Pyknometer übergehen, an der glatten Wandung leicht an die Oberfläche steigen.

Ein Rührgerät³⁾ für Enghalsflaschen nach Berg⁴⁾ beruht auf folgendem Prinzip. Man setzt auf den Kolbenhals einen Ring auf, der eine Spindel führt, an deren Ende zwei Spreizflügel hängen. Durch eine schnelle Drehung der Spindel spreizen sich die Flügel auseinander, die infolge ihrer gleichzeitigen vertikalen Bewegung die Flüssigkeit binnen wenigen Sekunden innig mischen.

Für die Kondensation größerer Dampfmen gen haben H. B. Vickery und G. W. Pucher⁵⁾ die Verwendung einer Vorrichtung folgender Art empfohlen. Der dem Destillationskolben entweichende Dampf wird zunächst über ein waagrecht angeordnetes Verbindungsrohr einem senkrecht stehenden Cylinder zugeführt, in den eine mit Kühlwasser beschickte Glasrohrspirale eingesetzt ist. Am unteren Ende dieses Kühlgefäßes wird das Gemisch von Kondensat und Restdampf in einen üblichen Spiralkühler eingeleitet und vollends gekühlt. Beschleunigt wird die Verdampfungsgeschwindigkeit durch Einleiten eines langsamen Luftstromes in die destillierende Flüssigkeit. Unter Verwendung eines 5 l fassenden Kolbens wurde bei Wasser eine Destillationsgeschwindigkeit von 2 l/Stde., bei Alkohol eine solche von 3 l/Stde. erzielt.

Ein geteiltes Titrationsgefäß nach J. W. Young⁶⁾ ist in

¹⁾ Hersteller: Fa. H. A. Kroll, C. Stelling Nachf., Hamburg 11. — ²⁾ Chem. Fabrik 7, 355 (1934). — ³⁾ Hersteller: Chem. Fabriken Bau, Berlin NW 21. — ⁴⁾ Chem. Ztg. 58, 842 (1934). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 372 (1934). — ⁶⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 388 (1934).

Abb. 34 abgebildet, das vor allem für elektrometrische Titrations brauchbar ist. Nahe am Boden des Erlenmeyerkolbens ist eine Capillare von 3 cm Länge und einer lichten Weite von 0,5 mm Durchmesser angeschmolzen, an die ein Reagensglas von 1 cm Durchmesser und 15 ccm Inhalt anschließt. Die zu titrierende Lösung wird mittels des Durchgangshahnes nach oben gesaugt, die Titration rasch über den Endpunkt hinausgeführt und die Lösung aus dem Ansatzrohr in den Kolben zurückgegeben, worauf die Schlußtitration sehr genau erfolgen kann.

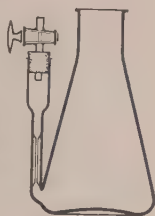


Abb. 34.

A. D. Holmes und Madeleine G. Pigott¹⁾ haben kürzlich über die Neukonstruktion eines Extraktionsapparates für Fette berichtet. Dieser besteht aus einem Erlenmeyerkolben mit einem Stopfen aus Kupfer, in den eine Kühlschlange aus Zinn eingesetzt ist und der gleichzeitig eine Soxhlethülse aus Glas von der üblichen Bauart trägt. Die Heizung des Kolbens erfolgt mittels einer Heizplatte; wenn mehrere Apparate zu gleicher Zeit in Betrieb genommen werden, empfiehlt es sich ferner, die Kühlerzu- und -ableitungen durch Überwurfmuttern mit Gegengewinde hintereinander zu schalten. Verbindungen mit Gummischläuchen sind wegen der erhöhten Bruchgefahr unzuverlässig.

Zwei einfache Extraktionsapparate nach E. L. Mays und F. L. Warren²⁾ sind in Abb. 35 wiedergegeben. Für die Extraktion fester Stoffe dient das Gerät I. Dieses wird mit seinem Schenkel H in das Extraktionsgefäß eingesetzt, während S kurz in einen Siedekolben führt, der die siedende Extraktionsflüssigkeit enthält. Die Lösungsmitteldämpfe steigen durch S nach dem Rückflußkühler C, werden in diesem kondensiert und das Kondensat fließt durch H nach dem Extraktionskolben. Der Extrakt steigt durch E nach der Schleife L und wird durch das engere Rohr bei S nach dem Siedekolben geführt. Für die Extraktion von Flüssigkeiten mit einem spezifisch leichteren Lösungsmittel dient das Gerät II, dessen Arbeitsweise gleich der von I ist.

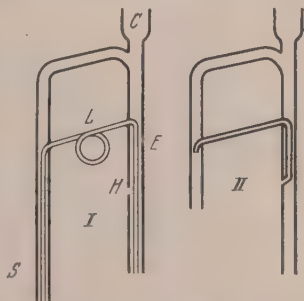


Abb. 35.

Die Modifikation einer Apparatur zur Extraktion von Flüssigkeiten, die schwerer und leichter sind als das Lösungsmittel, haben E. A. Gauthier und B. Rossi³⁾ angegeben.

Beispielsweise kann man mit dieser Anordnung aus der Lösung eines Präparats, das Kaffein und Natriumbenzoat enthält, mit Chloroform das Kaffein und nach dem Ansäuern mit Äther die Benzoesäure extrahieren.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 384 (1934). — ²⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1652. — ³⁾ Annali Chim. Appl. 24, 257 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2105 (1934).

Einen einfachen Sublimationsapparat haben C. L. Tseng und M. Hu¹⁾ beschrieben. Er beruht auf folgender Anordnung. In den Ausschnitt eines mit Wasser gekühlten Eisenkastens wird der Tiegel mit der Substanz eingesetzt und von unten erhitzt. Der Kasten wird mit einem Kreisring aus Papier abgedeckt, auf dem sich das sublimierte Material in Form feiner Krystalle absetzt.

Eine Differential-Druckregelvorrichtung für Vakuumdestillationen haben kürzlich S. Palkin und O. A. Nelson²⁾ angegeben. Einzelheiten über den Bau und die Betriebsweise der kompensiösen Apparatur sind in der Originalarbeit einzusehen.

Die Konstruktion einer Schüttelmaschine unter Verwendung einer Luftpumpe als Antrieb hat A. A. Morton³⁾ beschrieben. Das Gerät kommt jedoch nur für Laboratorien in Betracht, in denen Preßluft zur Verfügung steht. Es sei auf die Originalarbeit verwiesen.

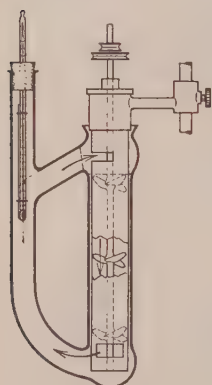


Abb. 36. Eine Prüfung von auf verschiedenartigem Prinzip beruhenden Schmelzpunktsbestimmungsapparaten durch K. S. Markley⁴⁾ ergab, daß hinsichtlich der Wärmeübertragung die Luftbäder die höchsten, schnellgerührte Ölbäder dagegen die niedrigsten Werte ergeben. Ein vom Verfasser daraufhin entwickeltes Gerät, bei dem eine große Genauigkeit erzielt wird, ist in Abb. 36 wiedergegeben. Es besteht im wesentlichen aus dem üblichen Thieleschen Schmelzpunktskolben, in den jedoch ein Intensivrührer eingebaut ist. Die Einführung des Thermometers nebst dem Schmelzpunktsröhrchen ist in den kleineren Seitenarm verlegt, der einen entsprechenden Ansatz erhalten hat. Ferner ist der unterste Teil des Gerätes etwas kolbenförmig ausgeweitet und der obere Teil des größeren Rohres zu einer ringförmigen Verdickung erweitert.

Als Füllflüssigkeit wird die Verwendung von Schweröl oder von Wachsen vorgeschlagen; die Heizung erfolgt mittels eines Widerstandsdrahtes. Bei einem Gehalt des Gerätes von 250 cm Öl soll dessen Umlaufgeschwindigkeit bei einer Umdrehungszahl des Rührers von 1500 Umdrehungen/Minute etwa 5 l/Min. betragen.

Ein einfaches Mittel zur Herstellung von reinem Sauerstoff für den Laboratoriumsgebrauch haben kürzlich J. Krutzsch und H. Kahle⁵⁾ angegeben. Diese neuartige Methode beruht auf der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch einen Katalysator, wobei an Stelle von Platinmetallen in irgendeiner Form besondere Zersetzungs-

¹⁾ Sci. Quart. nat. Univ. Peking 4, 327 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3281 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 386 (1934).

— ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 469 (1934). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 475 (1934). — ⁵⁾ Chem. Fabrik 7, 452 (1934).

perlen¹⁾ angewendet werden, die bei einer genügenden Menge Wasserstoffsuperoxyd für längere Zeit einen gleichmäßigen Sauerstoffstrom liefern.

Ein hierfür geeignetes Gasentwicklungsgerät zeigt Abb. 37. Die Glasflasche 1 von etwa 1 l Inhalt wird mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt, 2 stellt eine Zersetzungspere, 3 ein Eudiometerrohr von etwa 100 ccm Inhalt mit Dreiwegehahn 4, 5 einen Stopfen oder Schliff, 6 einen Glasbecher, 7 ein Wasserabschlußgefäß und 8 einen Ablasshahn dar. Die Wasserstoffsuperoxydfüllung wird vor Beginn der Gasentwicklung bis zum Hahn 4 hochgesaugt. Das entwickelte Gas sammelt sich im Eudiometerrohr an, seine Reinheit beträgt nach zwei Rohrfüllungen etwa 99,9%. Das Wasserabschlußgefäß dient zur Verhinderung einer Diffusion von Luft in das Wasserstoffsuperoxyd. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung beträgt bei 30%igem Perhydrol je nach der Größe der Zersetzungspere 10–50 ccm Sauerstoff in der Stunde; wenn das Sammelrohr gefüllt ist, hört die Zersetzung auf. Aus 1 l 30%igem Perhydrol werden 156 g, bzw. 109 l (0°, 760 mm) Sauerstoff entwickelt. Inaktiv gewordene Perlen werden durch einfaches Ausglühen regeneriert. Durch Verwendung mehrerer Perlen kann die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung ferner beliebig vervielfacht werden.

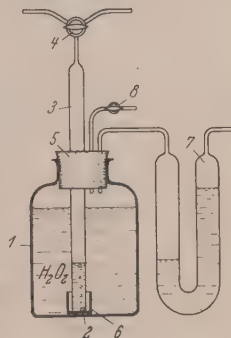


Abb. 37.

Als Absorptionsgefäß für die Kohlenstoffbestimmung in organischen Materialien durch Naßverbrennung haben P. A. Wells, O. E. May und C. E. Senseman²⁾ die Verwendung eines Glasrohres vorgeschlagen, in das vier Glasfritten-Filterplatten eingeschmolzen sind. Die letzteren werden hergestellt in Graphitformen von 2,7 cm Durchmesser und 0,3 cm Höhe, in denen gepulvertes Geräteglas nach Einstampfen in einem Muffelofen auf etwa 800° erhitzt wird. Die gesinterte Platte läßt sich unmittelbar aus der Form nehmen und wird in ein Glasrohr geeigneten Durchmessers eingeschmolzen. Bei Anwendung eines Glasrohres von 26 mm Durchmesser mit vier, in Abständen eingeschmolzenen Glasfritten kann man nach Füllung mit 50 ccm Alkalilauge Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ccm/Minute von Kohlensäure befreien, ohne mechanische Flüssigkeitsverluste befürchten zu müssen.

H. Brückner.

Waagen. Eine Mikrowaage haben die Sartoriuswerke A.-G., (Göttingen, auf Vorschlag von L. Ramberg³⁾) gebaut, bei der als Reiter ein cylindrischer Stab aus Quarzglas verwendet wird. Das Gewicht des „Stabreiters“ kann 0,5, 1 oder 2 mg betragen, die $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ mg werden durch Beobachtung des Ausschlages ermittelt. Nach dieser

¹⁾ Hersteller: Elektrochemische Werke A.-G., München. ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 369 (1934). ³⁾ Ark. kem. Mineral. Geol. Ser. A 11, Nr. 7 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3148 (1934).

Methode wird mit gewöhnlichen Mikrowaagen und einer unkalibrierten Reiterbahn eine Bestimmungsgenauigkeit auf $\pm 0,001\text{ mg}$ ermöglicht.

Eine Luftdämpfungseinrichtung haben die Sartoriuswerke A.-G., Göttingen¹⁾, herausgebracht, die in fast sämtliche freischwingenden Analysenwaagen von 200 g nachträglich eingebaut werden kann. Sie besteht aus je zwei, mit großem Abstand ineinanderfassenden, flachen Aluminiumcylindern, die unterhalb des Balkens zwischen den Schalenbügeln zentrisch unter den Endachsen angeordnet sind. Dadurch wird die Schwingung der Waage so gedämpft, daß der Zeiger sich nach einer Schwingung sofort in die Ruhelage einstellt.

Eine neue Feinwaage²⁾ für Wägungen bis herab zu 1 γ hat Marianne Ziegler-Wellmann³⁾ beschrieben. Bei dieser Konstruktion wird der Waagebalken nicht auf Spitzen gelagert, sondern ist an einer Torsionsfeder freischwebend aufgehängt. Die Bedienung einer derartigen Waage ist sehr einfach: so kann auf jede Arretierungsvorrichtung verzichtet werden, die Wägungen lassen sich außerordentlich rasch und doch mit größter Genauigkeit und Zuverlässigkeit durchführen. Da das gesamte System schwebend in Federn hängt, ist ferner auch die Transportempfindlichkeit ausgeschaltet. Die Waage wird in verschiedenen Meßbereichen zwischen 0,5 und 500 mg hergestellt, bei der 0,5 mg-Waage entspricht ein Skalenteil 0,002 mg, so daß man noch 0,001 mg schätzen kann. Bei Bestimmung der Meßgenauigkeit ergab sich beispielsweise für die 1,5 mg-Waage ein Höchstfehler von $\pm 1,5\%$. H. Brückner.

Viscosimetrie. Eine zweckmäßige Methode zur Eichung von Ostwald-Viscosimetern⁴⁾ hat kürzlich C. R. Bury⁵⁾ angegeben. Nach G. Barr⁶⁾ gilt die Gleichung

$$\eta/d = a(h_i + h_e)t - b/t,$$

in der t die Ausflußzeit eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens der Viscosität η und der Dichte d , a und b Gerätekonstanten und h_i sowie h_e die mittleren Flüssigkeitshöhen in dem Viscosimeter und in einem mit der gleichen Flüssigkeit gefüllten Manometer bedeuten, das dazu dient, den äußeren Druck für das Durchfließen der Flüssigkeit durch die Capillare zu messen. Bei der üblichen Ausführungsform des Ostwald-Viscosimeters gilt $h_e = 0$. Das neue Eichprinzip beruht darauf, für verschiedene äußere Drücke die Ausflußzeit zu bestimmen, wobei $(h_i + h_e) \cdot t$ konstant ist, und nach der Gleichung $h' = h_e \cdot t(t_0 - t)$ den Wert h' zu berechnen, wobei t_0 die Ausflußzeit für $h_e = 0$ darstellt. Durch Auftragen von h' gegen $1/t$ erhält man eine für das Gerät charakteristische Kurve, aus der die Konstanten errechnet werden können.

So betrug beispielsweise bei einem Ostwald-Viscosimeter die Länge der Capillaren 10,9 cm, deren Radius 0,0245 cm und das Fassungsvermögen der Kugel 7,99 ccm. Unter Verwendung von Wasser bei 25° ergab sich als Kurvencharakteristik von h' gegen $1/t$ eine Gerade, die durch die

¹⁾ Chem. Ztg. 58, 742 (1934). — ²⁾ Hersteller: Fa. Bartsch, Quilitz & Co. A.-G., Berlin NW 40, Döberitzer Str. 3. — ³⁾ Chem. Fabrik 7, 472 (1934). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 45, 655 (1906). — ⁵⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1380. — ⁶⁾ Viscometry, S. 20 (1931).

Gleichung $h' = 11,49 + 35,9/t$ (in *cm*) ausgedrückt werden konnte. Aus der ersten Gleichung folgt

$$h' = h_1 + b/at_0t$$

und bei Einsetzen der Zahlenwerte erhält man somit für dieses Gerät $\eta/d = 0,00001838 t - 0,0278/t$.

Der kinetische Korrektionsfaktor beträgt bei Wasser nur 0,6% und kann somit vernachlässigt werden, da noch ein Fehler von *b* in Höhe von 16% den Wert der Viscosität nur um 0,1% beeinflusst, vorausgesetzt, daß t_0 größer als 350 Sekunden ist.

Über zwei neue Apparate zur Messung der Viscosität von Schlämmen und der Verformbarkeit plastischer Massen haben K. Endell und H. Fendius¹⁾ berichtet. Im ersteren Fall wird dabei das Prinzip der Messung des Kraftbedarfs eines Rührwerks verwendet. Das Widerstandsviscosimeter besteht im wesentlichen aus einem runden Porzellangefäß zur Aufnahme des Tonschlickers, einem von einem kleinen Motor angetriebenen Rührer und einem Milliampèremeter zur Messung des Kraftbedarfs, der notwendig ist, um den Rührer in dem Tonbrei zu bewegen. Der Rührer besteht aus Eisen oder aus V2A-Stahl und ist je nach der Konsistenz des Schlickers als gebogener Stabrührer oder als Flügelrührer ausgebildet, die Drehzahl der Rührachse wird auf 200 Umdrehungen in der Minute eingestellt.

Für die Messung wird die fertige Masse bis zu einer festgelegten Höhe in den Rührbottich eingefüllt. Die Stromaufnahme des Motors stellt nun ein relatives Maß der Viscosität des Schlickers dar.

Die Vorrichtung zur Verfolgung der Verformungsvorgänge plastischer Massen besteht im wesentlichen aus einer Anordnung folgender Art. Eine auf der unteren Seite polierte Rotorscheibe mit Geschwindigkeitsmesser wird mittels eines Kleinmotors angetrieben und ruht nach Einfettung mit Mineralöl auf dem zu untersuchenden Probekörper von 30 *mm* Durchmesser und 20 *mm* Höhe. Der letztere wird auf eine stark aufgeraute Statorscheibe von 31 *mm* Durchmesser und einer Vertiefung von 1 *mm* in der Mitte aufgesetzt. Ein Stellring hebt die Statorscheibe gegen den Rotor, worauf die Dicke des Zwischenraumes auf $1/100$ *mm* genau bestimmt wird. Nunmehr wird der Rotor in Bewegung gesetzt, der Stellring gleichmäßig nach oben gedreht und dadurch der Probekörper gegen die rotierende obere Scheibe gepreßt, bis ein Spaltriß, zumeist unter einem Winkel von ungefähr 45°, auftritt. Damit ist die Stauchung beendet, der Rotor wird abgestellt, Zwischenraumdicke und Stellringhöhe werden gemessen. Das Produkt aus Kraft $\times$ Stauchung stellt die maximale Verformungsarbeit dar, die bei dem entsprechenden Wassergehalt der Probe geleistet werden darf, ohne daß ein Zerreißen des Körpers stattfindet.

H. Brückner.

p_H-Bestimmungsmethoden. Ein einfaches Zeigergerät²⁾ für die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hat

¹⁾ Chem. Fabrik 7, 401 (1934). — ²⁾ Hersteller Fa. H. A. Freye, K.-G. Braunschweig.

W. Hiltner¹⁾ beschrieben. Dieses besitzt eine Meßgenauigkeit von 0,002–0,003 p_H und trotzdem einen übersichtlichen Aufbau und unterscheidet sich in der Einfachheit seiner Bedienung kaum von Geräten geringerer Empfindlichkeit. Zwecks Verwendbarkeit des Geräts für absolute Messungen wird hierbei kein Normalelement verwendet, ferner ist es sofort ohne vorhergehende Eichung meßfertig. Das Prinzip der Schaltung beruht im Gegensatz zu der bisher üblichen Kompensationschaltung mittels Meßbrücke und Schleifkontakt darauf, daß die Kompensationsspannung an den Enden eines stromdurchflossenen festen Widerstandes erzeugt wird. Man erhält somit nach dem Ohmschen Gesetz eine bestimmte Spannung, worauf ein in dem Stromkreis liegendes Milliampèremeter direkt in Volt-, Millivolt- oder auch p_H -Einheiten ge-
eicht werden kann. Als Stromquelle dient eine Taschenlampen-Stabbatterie. Weitere Einzelheiten über das Gerät sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Meßtechnik der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hat H. A. Freye²⁾ darauf hingewiesen, daß eine der wichtigsten Fragen die Art der Anordnung der Elektroden ist. Durch systematische Vergleichsmessungen hat nun der Verfasser festgestellt, daß mit der alten, auf dem Heberprinzip beruhenden Anordnung gleichmäßigere und sicherere Werte erhalten werden als bei den modernen Hilfsmitteln. Als Heber wird jedoch an Stelle der veralteten Agar-Agar-Füllung die Verwendung eines festen, feuchten, mit Kaliumchloridlösung getränkten Rundmaterials vorgeschlagen, das wie ein dünnes Seil durch das heberförmig gebogene Glasrohr gezogen wird. Die Kalomelelektrode besteht aus einem kleinen Becher, dessen unterer verengter Teil mit etwas chemisch reinem Quecksilber gefüllt wird, wobei man etwa 1 *ccm* Kalomelpaste zugibt. Mittels eines Polsters aus Glaswolle und einer gestielten Glasplatte, die im Gummistopfen des Verschlußkopfes sitzt, wird das Kalomel-Quecksilber-Material so fest verstopft, daß die meßfertige Elektrode vollkommen transportsicher ist.

Einen Komparator³⁾ für colorimetrische Bestimmungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hat ein ungenannter Autor⁴⁾ beschrieben. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Metallgehäuse, in dem zwei Proberöhrchen angeordnet sind, von denen das eine die Lösung allein, das andere die mit dem Indikator versetzte Lösung enthält. Die Beleuchtung erfolgt mittels eines in der Rückwand angebrachten Opalglases. Vor der Lichtquelle befindet sich eine Bakelitscheibe, die verschieden gefärbte Gläser enthält und auf Farbgleichheit eingestellt wird. An der Scheibe kann die Wasserstoff-Ionen-Konzentration direkt abgelesen werden. Die Farbglasscheiben sind auswechselbar für verschiedene Indikatoren mit p_H -Stufen von 0,2.

Bei einem Vergleich der colorimetrischen und elektrometrischen Methoden zur Bestimmung der Wasserstoff-

¹⁾ Chem. Fabrik 7, 429 (1934). — ²⁾ Chem. Ztg. 58, 783 (1934). — ³⁾ Hersteller: The Tintometer Ltd., Milford, Salisbury. — ⁴⁾ Journ. Scient. Instrum. 10, 292 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2707 (1933).

Ionen-Konzentration in Serum oder in Plasma konnten R. J. Fosbinder und J. W. Schoonover¹⁾ zeigen, daß die von J. Sendroy jun. und A. B. Hastings²⁾ entwickelte colorimetrische Methode bei einer Versuchstemperatur von 38° genaue Ergebnisse erhalten läßt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des normalen Serums wurde zu 7,35–7,38 ermittelt.

Vergleichende colorimetrische, elektrometrische und katalytische Messungen für die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen durch M. Kilpatrick, E. F. Chase und L. C. Riesch³⁾ ergaben vollkommene Übereinstimmung der Meßergebnisse.

Die Bestimmungsmöglichkeit des Wasserstoffexponenten mittels des Pulfrich-Photometers haben A. Janke und F. Sekera⁴⁾ nachgeprüft. Es zeigte sich hierbei, daß das Lambertsche Gesetz allein nicht genügt. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ , für den die Gleichung $\epsilon = (\log i_e - \log i_a)/s \cdot c$ gelten sollte, wobei i_e und i_a die Intensität des einfallenden, bzw. austretenden Lichtes, s die Schichtdicke und c die Konzentration des ionisierten Indikators bedeuten, ist ferner abhängig von der Schichtdicke und der Konzentration der Lösung. Es muß daher für jedes Gerät sowie für jeden Indikator eine Eich-tabelle aufgestellt werden. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur konnte bei der Untersuchung von Bakterienemulsionen in einzelnen Fällen der Wasserstoff-exponent mit einem Fehler von nur $\pm 0,01$ bestimmt werden.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Glaselektrode für die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Hypochloritlösungen hat G. F. Davidson⁵⁾ durchgeführt. Unterchlorigsäure-Ionen wirken bei der Glaselektrode nicht störend, die Dissoziationskonstante dieser Säure bei 18–20° wurde zu $3,7 \cdot 10^{-8}$ festgestellt. Ferner wurden die Änderungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von alkalischen Natrium- und Calciumhypochloritlösungen während der Baumwollbleiche messend verfolgt. Der Abfall derselben ist bei Calciumhypochloritlösungen größer als bei dem entsprechenden Natriumsalz, und zwar beruht er auf einer raschen Bildung saurer Produkte, wahrscheinlich von Oxalsäure und der relativ geringen Pufferkapazität der Hypochloritlösungen bei einem p_H -Wert von 11–8,5. Dieser Rückgang der Wasserstoff-Ionen-Konzentration während der Bleiche kann bei Zugabe von 5 g/l 0,2%iger Sodalösung infolge der Pufferwirkung des Systems $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3$ weitgehend zurückgedrängt werden. Der p_H -Wert ist nach 2½ Stunden noch > 10 gegenüber einem p_H -Wert von 8 ohne Sodazusatz zur Bleichlösung.

Wenn eine teilweise erschöpfte Bleichlauge durch anodische Oxydation regeneriert wird, so ist infolge einer Pufferwirkung die Anfangs-

¹⁾ Biochemical Journ. **24**, 1805 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1845 (1934). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. **82**, 197 (1929); vergl. diese Ztschrift. **86**, 372 (1931). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 2051 (1934). — ⁴⁾ Biochem. Ztschrift. **245**, 362 (1932). — ⁵⁾ Journ. Text. Inst. **24**, T 185 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1805 (1933).

Wasserstoff-Ionen-Konzentration niedriger und fällt während der Bleichwirkung auch langsamer ab, die Endwerte bleiben aber niedriger als nach dem Verbrauch einer frischen Lösung. Ebenso fällt beim Stehen einer teilweise verbrauchten Bleichlauge deren Konzentration an aktivem Chlor weiterhin rasch ab, indem organische Stoffe aus der Baumwolle, die durch den Bleichprozeß in Lösung gegangen sind, weiterhin oxydiert werden. Wenn eine vollkommen ausgebrauchte Natriumhypochloritlösung der Luft ausgesetzt wird, so steigt deren Wasserstoff-Ionen-Konzentration infolge Absorption von Luftkohensäure und nachfolgende Wiedereinstellung des Carbonatgleichgewichts wieder an.

Die Anwendbarkeit von Glaselektroden sowie von anderen Elektroden zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration sehr verdünnter Pufferlösungen sowie von destilliertem Wasser haben J. O. Burton, H. Matheson und S. F. Acree¹⁾ kritisch nachgeprüft. In sehr verdünnten Lösungen, wie bei Leitungs- oder destilliertem Wasser, gibt die Wasserstoffelektrode stark streuende Werte: die mit der Chinhydronelektrode erhaltenen Meßergebnisse fallen mit zunehmender Versuchsdauer ab, ebenso wirkt Chlor störend. Übereinstimmende und zuverlässige Werte wurden selbst bei destilliertem Wasser mit der Glaselektrode und mit der Indikator-methode erhalten.

Vergleichende Untersuchungen mit der Glaselektrode und der Wasserstoffelektrode zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von biologischen Flüssigkeiten durch G. Haugaard²⁾ ergaben die völlige Brauchbarkeit der ersteren. Die Unterschiede in den Ergebnissen betrugen nur 0,02–0,03 Einheiten. Der Vorteil der Glaselektrode gegenüber Wasserstoff- und Chinhydronelektroden beruht auf ihrer Verwendbarkeit in reduzierend oder oxydierend wirkenden oder Kohlensäure enthaltenden Lösungen.

Eine Chinhydronmikroelektrode kann man sich nach einem Vorschlag von F. L. Vodret³⁾ wie folgt herstellen. In ein am unteren Ende offenes, verengtes Glasrohr wird ein in ein Capillarrohr eingeschmolzener Platindraht, der am oberen Ende eine Klemme trägt, eingeführt. Das Mantelrohr trägt etwa in halber Höhe einen schrägen Ansatz mit einer Gummikappe, die ein Einsaugen der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zum Ende des Platindrahtes ermöglicht.

Die Überlegenheit der Standardchinhydronelektrode gegenüber der 0,1n- oder gesättigten Kalomelektrode haben ferner F. Hovorka und W. C. Dearing⁴⁾ bestätigt.

Eine neuartige Chinhydronelektrode, mit der noch Flüssigkeitsvolumina von 0,01 *ccm* untersucht werden können, hat kürzlich T. Mikawa⁵⁾ beschrieben. Diese besteht aus einem feinen

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 79 (1934). — ²⁾ Biochem. Ztschrft. 274, 231 (1934). — ³⁾ Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 3, 55 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1165 (1934). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 56, 243 (1934). — ⁵⁾ Biochemical Journ. 27, 1829 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3990 (1934).

goldenen, innen mit einem elektrolytisch niedergeschlagenen Goldüberzug versehenen Rohr von etwa 1 mm Durchmesser, die außen vollständig und innen an beiden Enden mit einem isolierenden Lack überzogen ist. In der gleichen Weise ist ferner der Zuleitungsdraht isoliert. Der zu untersuchende Tropfen wird mit gepulvertem Chinhydron vermischt, das Gemisch in das Röhrchen eingesaugt, die Spitze in eine Kaliumchlorid-Agar-Agar-Gallerte gesteckt und Verbindung mit einer Kalomel- oder Standard-chinhydronelektrode hergestellt. Wenn die Ablesung binnen 1 Minute erfolgt, werden gut übereinstimmende Werte erzielt.

Bei der Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von reinem Blut werden oft falsche Werte erzielt. Es ist erforderlich, das Blut zunächst mit 10% einer 2–3%igen Kaliumoxalatlösung vom p_H -Wert 7,4 zu vermischen und unter Paraffinöl zu zentrifugieren.

Mit Metall überzogene Glas-Chinhydronelektroden hat E. Newbery¹⁾ auf ihre Verwendbarkeit für die Untersuchung von Bodenextrakten sowie für Lösungen von Salzsäure, Eisessig und Kupfersulfat untersucht. Silber- und Palladiumüberzüge sind hierbei unbrauchbar, solche aus Platinschwarz und Platinschwamm genügen den Anforderungen: am besten haben sich jedoch mit Platin oder Gold überzogene Gläser bewährt. Diese sind leicht herstellbar, empfindlich in der Einstellung und ziemlich unempfindlich gegenüber Verunreinigungen. Polierte Platindrähte müssen im Gegensatz dazu jeweils vor dem Gebrauch ausgeglüht werden, Golddraht ist gegenüber Verunreinigungen sehr empfindlich.

Ausführliche Arbeiten über die Anwendbarkeit der Antimonelektrode für Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hat ferner A. Itano veröffentlicht. Zunächst²⁾ konnte gezeigt werden, daß sowohl in Clarkschen als auch in Kolthoffschen Pufferlösungen die mittels der Antimon- und mittels der Wasserstoffelektrode erhaltenen Versuchswerte vollkommen übereinstimmen, wobei sich der Endwert nach einer Versuchsdauer von 1 Minute unter Schütteln eingestellt hat. In alkalischen Lösungen wurden dagegen Unterschiede in den Meßergebnissen erhalten, deren Größe von der Art der Oberfläche der Elektrode, der Schütteldauer und andern Faktoren abhängig war. Die Berechnung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration erfolgt zweckmäßig nach der Formel

$$p_H = \frac{E - 0,104}{0,054}$$

für die Kette

Hg-HgCl₂/0,1 n-KCl-Lsg./ges. Lsg. KCl/Agar-Agar-Brücke/unbek.

Lsg./Sb₂O₃.

In einer gemeinsam mit S. Arakawa³⁾ durchgeführten Arbeit hat A. Itano die Antimonelektrode zur Untersuchung von Erdreich und

¹⁾ Trans. elektrochem. Soc. **65** (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2948 (1934). ²⁾ Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. **4**, 273 (1929); vergl. diese Ztschrft. **85**, 78 (1931). – ³⁾ Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. **4**, 383 (1929).

von Schwefelwasserstoff enthaltenden Wässern herangezogen, wobei die gleiche, oben angeführte Umrechnungsformel für einen Bereich vom p_H -Wert 1 bis 14 gilt. Die Übereinstimmung mit den mittels der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode erhaltenen Ergebnissen betrug $p_H \pm 0,1$, bzw. $\pm 0,2$. Hinsichtlich des verwendeten Untersuchungsgerätes sei auf eine weitere Veröffentlichung von A. Itano¹⁾ verwiesen.

T. R. Ball, W. B. Schmidt und K. S. Bergstresser²⁾ haben für Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration eine neue Art der Antimonelektrode beschrieben. Diese wird hergestellt durch zunächst 1stündige Einwirkung einer heißen 0,3 n-Salpetersäure auf einen Antimonstab, worauf die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird und die Elektrode sich mit einer Sulfidschicht überzieht. Auf diese Weise hergestellte Elektroden sind für einen Bereich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 2—10 verwendbar und werden auch durch Stärke, Zucker oder Nitrate nicht beeinflusst. Ähnlich der Antimonoxylektrode wird die Sulfidelektrode dagegen durch Oxyssäuren, wie Citronen- oder Milchsäure unbrauchbar. Sie hat sich bewährt bei der Bestimmung der Verseifungszahl dunkelgefärbter Öle, gegenüber der Antimonoxylektrode zeigte sie jedoch keine Vorteile.

Die Verwendung der Antimonelektrode für die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei acidimetrischen Titrationen in wäßriger oder organischer Lösung hat E. Vellingner³⁾ empfohlen. Er benutzt einen Antimonstab von 3—4 mm Durchmesser und 25 mm Länge, der mit seinem oberen Teil mit Wachs zusammen mit einem zum Meßinstrument führenden Kupferdraht in ein Glasröhrchen eingeschmolzen wird. Bei Verwendung organischer Lösungsmittel von schlechtem Leitvermögen kann dieses durch Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lithiumchloridlösung wesentlich verbessert werden.

Kritische Untersuchungen über die Eignung der verschiedenen Katalysatoren für die Wasserstoffelektrode hat A. E. Lorch⁴⁾ mitgeteilt. Für schwach saure oder ungepufferte neutrale Lösungen haben sich dünne glänzende Überzüge von Iridium oder Platin auf der Elektrode als geeignet erwiesen, für schwach basische, ungepufferte Lösungen solche aus glänzendem Iridium, für stärker saure, alkalische oder stark gepufferte neutrale Lösungen solche aus Platinschwarz. Wenn nach längerem Gebrauch der Katalysatoren allmählich eine Inaktivierung eintritt, so kann diese entweder auf direkten Ermüdungserscheinungen oder auf Vergiftung durch Kontaktgifte beruhen. Das Nachlassen der Aktivität wird ferner befördert durch Temperaturerhöhung, wie beispielsweise bei Berührung mit Luftsauerstoff. Im einzelnen werden für die Herstellung der Elektroden folgende Vorschriften gegeben.

¹⁾ Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. 4, 471 (1929). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 60 (1934). — ³⁾ Ann. Off. nat. Combustibles liquides 9, 673 (1934). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 164 (1934).

Ein Platinschwarzüberzug wird hergestellt durch Elektrolyse in einer 2%igen Platinchlorwasserstofflösung, die eine Spur Bleiacetat enthält, wodurch die Haftfestigkeit des Niederschlags erhöht wird. Die Dauer der Elektrolyse, bei der gerührt wird, beträgt 1–2 Minuten bei einer Stromdichte von etwa 60 Milliamp./qcm.

Zur Herstellung eines hochglänzenden Platinüberzugs wird zunächst Platinchlorwasserstoffsäure 1 Stunde lang auf einem Sandbad auf 300° erhitzt. Der Rückstand wird mit soviel Salzsäure gelöst, daß die Lösung 2% Platinchlorwasserstoffsäure in m-Salzsäure enthält. Die Elektrolyse wird ohne Rühren des Bades mit einer Stromdichte von 1 Milliamp. 10–30 Minuten lang durchgeführt. Wenn ein alkalisches Platinierungsbad verwendet werden soll, stellt man eine 0,5%ige Lösung von platinchlorwasserstoffsäurem Natrium in verdünnter Natronlauge her. Die Stromdichte soll ohne Rühren des Bades 10 Milliamp./qcm oder mehr betragen, ferner ist die Platinierungsdauer möglichst lang zu wählen.

Für die Herstellung eines hochglänzenden Iridiumniederschlags verwendet man eine 0,1–0,5%ige Tetrachloridlösung bei einer Stromdichte von 0,1–1,0 Milliamp./qcm und einer Elektrolysendauer von 3–4 Stunden.

Die katalytische Aktivität sowie die allmähliche Inaktivierung der Elektroden mit verschiedenen Überzügen in 0,1 n-Salzsäure ist aus nachstehenden Dauerversuchen ersichtlich:

Zeitdauer der Einwirkung von Wasserstoff Stdh.	Palladium glänzend Amp. Volt/qcm	Platin glänzend Amp. Volt/qcm	Iridium glänzend Amp. Volt/qcm
5	0,000035	0,019	0,020
23	0,000041	0,017	0,019
48	0,000035	0,013	0,016

Als Elektrodenbaustoff für die Wasserstoffelektrode hat sich F. Lux¹⁾ die Verwendung von Palladium und Rhenium oder von Legierungen dieser Metalle, beispielsweise mit Iridium oder Osmium, schützen lassen. Derartige Elektroden sollen gegenüber den gebräuchlichen aus Platin den Vorteil der längeren Verwendungsfähigkeit aufweisen. Für die Untersuchung von Blut oder Pflanzensäften im lebenden Organismus werden die Elektroden in Form von Nadeln in den Flüssigkeitsstrom eingebracht.

Für die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration im strömenden Blut hat W. von Brehmer²⁾ folgende Anordnung angewendet. Eine mit Wasserstoff beladene Nadel einer Palladiumlegierung wird etwa 1,5 cm tief in die Armvene der Versuchsperson eingeführt, während die Hand dieses Armes in eine gesättigte Kaliumchloridlösung eintaucht. In der letzteren befindet sich fernerhin eine Kalomel-

¹⁾ E. P. 397303; durch Chem. Zentrbl. 105, I, 581 (1934). — ²⁾ Med. Welt 7, 1737 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2322 (1934).

elektrode. Klinische Messungen ergaben, daß die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Blutes sowohl vom Alter der Versuchspersonen als auch von deren Gesundheitszustand abhängt.

Einen kurzen Überblick über die Berechnungsgrundlagen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration hat M. Déribéré¹⁾ gegeben. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

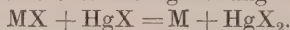
Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der wäßrigen Lösungen einiger Alkaloidsalze haben A. F. Peters und A. Osol²⁾ auf colorimetrischem und elektrometrischem Weg in Abhängigkeit von der Salzkonzentration messend verfolgt, um den Einfluß der Verdünnung festzustellen und um Standardwerte der Wasserstoff-Ionen-Konzentration für den Nachweis freier Basen und Säuren in reinen Alkaloidsalzen zu erhalten. Dabei zeigte sich folgendes: Im allgemeinen ist das colorimetrische Verfahren hierbei vorzuziehen, da bei elektrometrischen Bestimmungen der Chinhydronzusatz in einzelnen höher konz. Lösungen bereits die Bildung von Niederschlägen bewirkt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration eines Alkaloids wird durch Wechsel des Anions oder der Konzentration in den meisten Fällen gar nicht oder nur wenig verändert. Einzelheiten in der Originalarbeit. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Über die Abtrennung und Bestimmung von Arsen, Gold, Platin, Palladium, Selen, Tellur und Jod auf Grund der reduzierenden Wirkung von Mercurochlorid hat kürzlich G. G. Pierson³⁾ zusammenfassend berichtet. Die allgemeine Reaktionsgleichung hierfür ist folgende:



Wenn hierbei gleichzeitig möglichst quantitative Feststellungen getroffen werden sollen, muß eine sehr stark verdünnte Lösung zur Anwendung gelangen, da die Bestimmung auf der Beobachtung des Farbtones des an dem Mercurochlorid adsorbierten Elementes beruht. Im einzelnen verfährt man bei der quantitativen Prüfung wie folgt:

Man versetzt 0,1 g Mercurochlorid in einem 100 ccm fassenden Becherglas mit 5 ccm Wasser oder Salzsäure und gibt hierzu tropfenweise 1 ccm der zu untersuchenden Lösung. Nach mehrmaligem Schütteln ist die Reaktion binnen wenigen Minuten beendet und der Farbton des Mercurochlorids wird mit Standardfärbungen verglichen. Nicht anwendbar ist die Methode in Gegenwart stark oxydierend oder reduzierend wirkender Verbindungen, wie Nitraten, Persalzen, freien Halogenen, Stannochlorid oder Hypophosphiten, während Stärke, Dextrin, Blut und Casein nicht stören. Kupfer- und Ferri-Ionen dürfen

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 16, 193 (1934). — ²⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. 23, 197 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 292 (1934). —

³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 437 (1934).

je 5 *ccm* Lösung bis zu den Grenzkonzentrationen der Tabelle vorhanden sein.

Gefälltes Element	Kupfer <i>g</i>	Eisen <i>g</i>
Gold	0,003	0,006
Platin . . .	0,003	0,003
Palladium .	stört nicht	0,003
Selen	0,0006	0,010
Tellur	0,003	0,002
Arsen	0,0003	0,06

Im einzelnen ist ferner zu beachten, daß bei Anwesenheit höherer Kupfer-Ionen-Konzentrationen Platin erst in der Siedehitze, Palladium dagegen bereits in der Kälte ausgefällt werden kann. Dieser spezifische Einfluß von Kupfersalzen kann für die Trennung von Platin und Palladium herangezogen werden.

Für die verschiedenen Elemente gilt im einzelnen folgendes:

Gold wird aus neutralen oder sauren Lösungen schnell und vollkommen ausgefällt und vom Mercurochlorid adsorbiert. Die durch eine schwache Färbung des letzteren erkennbare untere Grenzkonzentration beträgt 0,00005 *mg* je 0,1 *g* Mercurochlorid. In Abhängigkeit von der Goldmenge werden folgende Farbtöne erhalten:

<i>mg</i> Gold	Färbung	<i>mg</i> Gold	Färbung
0,20	dunkelpurpur	0,002	hellrosa
0,10	purpur	0,0002	schwach hellrosa
0,05	hellpurpur	0,00005	schwache Färbung
0,02	dunkelrosa		

Bemerkenswert ist hierbei, daß im Gegensatz zu anderen Analysenmethoden kein Gold kolloidal in Lösung bleibt.

Palladium, Platin: Mercurochlorid fällt metallisches Palladium und Platin aus neutraler oder saurer Lösung quantitativ aus, wobei in Abwesenheit störender Substanzen noch bis zu 0,00005 *mg* Palladium bzw. 0,0002 *mg* Platin durch eine leichte Cremefärbung des Mercurochlorids erkannt werden können.

Die in Abhängigkeit von der Palladium- bzw. Platinmenge erhaltenen Farbtöne sind folgendé:

<i>mg</i> Palladium	Färbung	<i>mg</i> Palladium	Färbung
0,2	dunkelgrau	0,002	cremegrau
0,05	grau	0,0004	creme
0,01	hellgrau	0,00005	schwach creme

<i>mg</i> Platin	Färbung	<i>mg</i> Platin	Färbung
0,1	dunkelgrau	0,005	cremegrau
0,02	grau	0,001	creme
0,01	hellgrau	0,0002	schwach creme

Die Farbtöne der Platin- und Palladiumniederschläge sind kaum zu unterscheiden.

Selen und Tellur: Selen und Tellur werden durch Mercurchlorid quantitativ nur aus Lösungen ausgefällt, deren Salzsäurekonzentration mehr als 16% beträgt, die optimale Salzsäurekonzentration ist 20%; im einzelnen werden mit diesen Elementen folgende Färbungen des Mercurchlorids erhalten:

<i>mg Selen</i>	Färbung	<i>mg Tellur</i>	Färbung
0,2	in der Kälte lachsrot, in der Wärme hellrot	0,2	graugelb, in der Wärme braun
0,05	lachsrosa	0,05	cremgelb
0,005	dunkelrosa creme	0,005	hell cremgelb
0,002	rosacreme	0,0005	schwach creme
0,0005	hellcreme		
0,0002	schwach creme		

Arsen: Arsen wird nur aus mehr als 30% Salzsäure enthaltenden Lösungen ausgefällt, wobei dreiwertiges Arsen rasch und vollkommen niedergeschlagen wird. Fünfwertiges Arsen enthaltende Lösungen müssen zuvor mittels schwefliger Säure zur dreiwertigen Stufe reduziert werden. Die untere erkennbare Grenzkonzentration beträgt 0,00001 *mg* Arsen. Im einzelnen werden folgende Färbungen in Abhängigkeit von der Arsenmenge erhalten:

<i>mg Arsen</i>	Färbung	<i>mg Arsen</i>	Färbung
0,1	dunkelbraun	0,0001	creme
0,01	braunrosa	0,00002	schwach creme
0,001	rosa		

Jod: Wenn Mercurchlorid zu einer Jodid enthaltenden Lösung zugegeben wird, erhält man je nach der Jodkonzentration eine Färbung des Mercurchlorids von Grün Schwarz bis leicht Hellgelb. Bei Abwesenheit störender Elemente können noch weniger als 0,003 *mg* Jod je 0,1 *g* Mercurchlorid erkannt werden. Da die erhaltenen Farbtöne etwas unsicher sind, kann die Methode für eine quantitative Bestimmung bisher nicht herangezogen werden.

Für die Trennung von Gold, Platin und Palladium wird folgender Weg angegeben. Zu der Lösung wird feste Oxalsäure zugegeben, bis eine 5%ige Lösung vorliegt; diese wird zum Sieden erhitzt, wobei das Gold ausfällt. Nach Filtrieren und Waschen des Niederschlages wird dieser mit Chlorwasser wieder in Lösung gebracht, das überschüssige Chlor ausgekocht und die Lösung mit Mercurchlorid auf ihren Goldgehalt geprüft. Das Filtrat wird nahezu bis zur Trockne eingedampft

und mit etwas Schwefelsäure versetzt, um die Oxalsäure zu zerstören. Falls hierbei eines der darin enthaltenen Elemente ausfällt, wird der Niederschlag durch Zugabe von etwas Salzsäure und Kaliumchlorat wieder in Lösung gebracht. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 3%iger Salzsäure aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man festes Kupfersulfat bis zum Erhalt einer 5%igen Lösung, worauf bei Zugabe von Mercurchlorid nur das Palladium ausgefällt wird. Nach Filtration, erneuter Zugabe von Mercurchlorid und 5 Minuten langem Kochen fällt das Platin quantitativ aus.

Zur Trennung von Gold, Platin und Palladium von Tellur, Selen und Jod fällt man zunächst die genannten Metalle aus neutraler Lösung, die angeführten Nichtmetalle dann nach Ansäuern mit konz. Salzsäure aus saurer Lösung.

Zur Trennung von Selen, Tellur und Arsen aus einer etwa 20%igen Salzsäure enthaltenden Lösung gibt man zu dieser zunächst 5% Natriumsulfit zu, läßt 15 Minuten lang stehen und erhitzt nachfolgend die Lösung wenige Minuten lang zum Sieden, wodurch das Selen quantitativ ausgefällt wird. Das abfiltrierte Selen wird in Chlorwasser gelöst und nach der oben beschriebenen Methode mit Mercurchlorid bestimmt. Aus dem Filtrat wird Tellur nach Erwärmen der Lösung mit Mercurchlorid quantitativ ausgefällt; zum Ausfällen des Arsens muß das Filtrat des Tellurniederschlags zunächst auf eine Salzsäurekonzentration von mindestens 30% gebracht werden.

H. Brückner.

Arsen. Neue Apparate zum Nachweis und zur Bestimmung des Arsens nach dem Verfahren von Gutzeit hat J. D. Gnessin¹⁾ besprochen. Einerseits hat er den von K. Beck und E. Merres²⁾ vorgeschlagenen Apparat dahin abgeändert, daß er in das Entwicklungsgefäß ein Trichterrohr einsetzt, so daß man, ohne den Stopfen zu lüften, Flüssigkeit einfließen lassen kann, ferner hat er eine ganz einfache Form geschaffen, die aus einem mit Stopfen verschlossenen Reagensglas als Entwicklungsgefäß und einem zu einer Röhre ausgezogenen Reagensglas besteht. Letzteres ist mit dieser Röhre in die Bohrung des Stopfens eingesetzt, mit mit Bleiacetatlösung getränkter Baumwolle beschickt und wird oben mit dem mit AgNO_3 -Lösung getränkten Papierscheibchen bedeckt. Zu dieser Abhandlung hat R. Steinbrück³⁾ Stellung genommen. Die untere Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens für quantitative Arsenbestimmungen unter Zuhilfenahme von Quecksilberbromidpapier, das bei vorsichtigem Arbeiten gleichmäßig abgestufte Farbtöne ergibt, liegt bei etwa 3 mg Arsen. Voraussetzung ist hierbei jedoch ein genaues Einhalten der Arbeitsbedingungen. Die von J. D. Gnessin vorgeschlagene Verbesserung des Geräts durch ein Trichterrohr ermöglicht eine Vereinfachung beim Beschicken desselben, ist aber nicht notwendig. Ferner ist die Wasserstoffentwicklung bei Anwendung von 10%iger Salzsäure völlig gleichmäßig.

H. Brückner.

1) Pharm. Zentralhalle 75, 719 (1934). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 63, 478 (1923). — 3) Pharm. Zentralhalle 76, 5 (1935).

Eine quantitative Bestimmung von aktivem Chlor (und auch von Permanganat) mittels eines kombinierten Reagenses schlägt A. W. Jakowlew¹⁾ vor. Die Methode beruht darauf, daß man die zu untersuchende Lösung zu einer Thiosulfatlösung bekannten Gehalts, die noch Jodid und Stärke enthält, zusetzt, wobei das Chlor Jod in Freiheit setzt; sobald das Jod nicht mehr von Thiosulfat gebunden wird, entsteht eine Blaufärbung. Es erwies sich, daß die Jod-Stärke-Thiosulfatlösung zur Haltbarmachung einen p_H -Wert von 4,4—4,5 haben muß, was durch Zugabe eines Puffers erreicht wird. Zur Herstellung des Reagenses gibt Jakowlew folgende Vorschrift: In 100 *ccm* destilliertem Wasser von 60—70° löst man 20 *g* reines Chlornatrium und erhitzt bis zum Kochen. Unterdessen reibt man 0,5 *g* Stärke mit 20 *ccm* kaltem Wasser an und setzt die Anreibung allmählich der heißen Lösung zu. Nach dem Auflösen der Stärke filtriert man die heiße Lösung durch ein aschefreies Filter, läßt das Filtrat 2—2,5 Stunden stehen und löst dann in demselben 5 *g* Kaliumjodid. Hierauf gibt man eine Lösung von 3,5 *g* KOH in 40 *ccm* Wasser unter Umschütteln langsam zu und danach ebenso 20 *ccm* 50%iger Essigsäure (hergestellt durch Mischen von gleichen Teilen 80%iger Essigsäure und Wasser). Zum Schluß gibt man der Mischung noch 10 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung zu, filtriert sie durch ein aschenfreies Filter und bewahrt sie vor Licht geschützt auf. Der Zusatz von Essigsäure dient zur Bildung von Kaliumacetat als Puffer. Die so hergestellte Lösung besitzt anfangs einen p_H -Wert von 4,3, welcher aber bald auf 4,35—4,4 ansteigt. Man stellt die Lösung am besten gegen Jodlösung ein und rechnet den Titer auf Cl um, wobei dann 1 *ccm* einer 0,01 n-Thiosulfatlösung 0,355 *mg* Cl entsprechen.

Zur Ausführung gießt man je nach dem zu erwartenden Chlorgehalt 3,5—10 *ccm* des Reagenses in einen Erlenmeyerkolben und titriert mit der zu untersuchenden Lösung bis zur Blaufärbung. Den Chlorgehalt in *g/l* berechnet man aus der Formel $Cl = \frac{A \cdot T \cdot 1000}{B}$ *g/l*, in der T den Titer des Reagenses gegen Chlor, A die vorgelegte Anzahl *ccm* Reagens und B die verbrauchte Menge der zu untersuchenden Lösung bedeutet.

Handelt es sich um sehr geringe Chlormengen, so ist ein verdünnteres Reagens anzuwenden, indem man z. B. nur 2,5 *ccm* der 0,1 n-Thiosulfatlösung zu der oben beschriebenen Lösung zusetzt.

Natürlich läßt sich auch die Bestimmung in der Weise ausführen, daß man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung mit dem Reagens titriert. Nur muß in diesem Falle bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert werden.

Da auch Permanganat in saurer Lösung aus Kaliumjodid das Jod frei macht, so läßt sich mit diesem Reagens auch Permanganat titrimetrisch bestimmen, wobei sich die Berechnung wie folgt ausführen läßt: 0,01 n-Thiosulfatlösung enthält in einem *ccm* 0,24822 *mg* $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$,

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 900 (1934).

0,01 n-Permanganatlösung enthält in 1 ccm 0,31606 mg KMnO_4 . Angenommen 1 ccm des Reagenses enthalte 0,356 mg Thiosulfat, so wäre

$$X = \frac{0,356 \cdot 0,31606}{0,24822} = 0,453 \text{ mg } \text{KMnO}_4. \quad \text{W. Dehio.}$$

Hypochlorite. Die Selbstzersetzung von Natriumhypochloritlösungen hat kürzlich W. L. Davies¹⁾ quantitativ verfolgt. Etwa 10%ige Lösungen wurden in blauen und braunen Glasflaschen bei 16–18° längere Zeit stehen gelassen; in längeren Zeitabständen wurde in Teilproben der Hypochloritgehalt bestimmt. In einem Zeitraum von etwa 390–420 Tagen fällt dieser auf etwa die Hälfte, wobei die Zersetzung eine Reaktion erster Ordnung darstellt.

Die Methode zur Bestimmung des Alkaliüberschusses von Hypochloritlösungen, die A. Wachter²⁾ angibt, beruht auf der Reduktion des Hypochlorits mit Nickelhydroxyd gemäß der Reaktionsgleichung:



An Stelle des Nickelhydroxyds lassen sich auch Ferro-, Mangan- und Kobaltohydroxyd anwenden, das Nickelhydroxyd hat sich infolge seiner Beständigkeit und Unlöslichkeit jedoch als am geeignetsten erwiesen. Man stellt sich zunächst eine 5 g Nickelhydroxyd im Liter enthaltende Suspension her. Das Nickelhydroxyd wird durch Ausfällen aus einem löslichen Nickelsalz mit überschüssigem Natriumhydroxyd und kräftiges Auswaschen des Niederschlages mit destilliertem Wasser bis zur Alkalifreiheit erhalten. Diese Suspension ist daraufhin unbegrenzt lange haltbar. Für die Durchführung der Bestimmung schüttelt man die Suspension kräftig und gibt diese im Überschuß zu einem abgemessenen Volumen der Hypochloritlösung zu, erhitzt nahezu bis zum Sieden, beläßt diese Temperatur 10 Minuten lang und filtriert. Das Filtrat wird daraufhin mit Salzsäure bis zum Neutralisationspunkt titriert. Wichtig ist dabei, daß die Lösung kein Hypochlorit mehr enthält. Dies erkennt man durch Zugabe einiger Tropfen der Nickelhydroxydsuspension, wobei nach erneutem Erhitzen keine Verdunkelung des Hydroxyds eintreten darf.

Nicht anwendbar ist diese Methode zur Bestimmung von freiem Calciumhydroxyd und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

H. Brückner.

Zur Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfaten hat W. P. Semljanitzin³⁾ das Verfahren von Fr. Weil⁴⁾ angewendet, doch keine genauen Werte damit erhalten. Darauf versuchte Semljanitzin die von A. Etard und P. Lebeau⁵⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise mit Bromwasserstoffsäure, konnte aber nur Kaliumbromid verwenden, da ihm die erstere nicht zur Verfügung stand. Doch wurden nach dieser Methode bessere Werte erzielt. An Stelle von Kaliumbromid läßt sich die Titration aber auch bequem mit einer 0,1 n-Permanganatlösung in

¹⁾ Analyst 59, 619 (1934). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 791 (1927). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 909 (1934). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 9, 297 (1870). — ⁵⁾ Compt. rend. 110, 408 (1890).

saurer Lösung ausführen, doch muß man sie vorher genau, am besten gegen Elektrolytkupfer, einstellen.

Bei der Ausführung der Titration mit Permanganat sind dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie bei der Eisentitration nach Reinhardt-Zimmermann.

W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. H. Brückner.

Branntweine und Spirituosen. Zur Bestimmung der Aldehyde und des Furfurols in Feinsprit (Trois six) und in Branntwein haben G. Vegezzi und P. Haller¹⁾ colorimetrische Methoden ausgearbeitet. Zur Bestimmung der Aldehyde benutzen sie eine 10%ige wäßrige Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat, die sie zu 10 *ccm* Branntwein zusetzen. Nach einiger Zeit läßt sich die Farbintensität mit einer Farblösung vergleichen, die man sich auf folgende Weise herstellt: Als Stammlösung übergießt man 0,1 g Tropäolin 00 (Merck) mit 500 *ccm* destilliertem Wasser, läßt absitzen und dekantiert. Aus dieser Stammlösung lassen sich unter Benutzung der nachfolgenden Tabelle I Vergleichslösungen herstellen; die Stammlösung selbst entspricht einem Gehalt von 2 Vol.-%.

Tabelle I.

Destilliertes Wasser <i>ccm</i>	Stammlösung <i>ccm</i>	Vol.-Gehalt an Aldehyd %
100	83,3	1,0
100	50,0	0,8
100	26,3	0,6
100	13,3	0,4
100	4,5	0,2
100	2,9	0,15
100	2,2	0,12
100	1,62	0,10
100	1,15	0,08
100	0,8	0,06
100	0,4	0,04
100	0,15	0,02

Die Zwischenstufen dieser empirischen Tabelle lassen sich durch Interpolation herstellen. Will man z. B. einen Volumgehalt von 0,5% feststellen, so erhält man die Vergleichslösung durch Mischen von 19,8 *ccm*

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 39 (1934).

Stammlösung und 100 *ccm* destilliertem Wasser. Die Zeitdauer, nach welcher die colorimetrische Bestimmung ausgeführt werden soll, ist von der Stärke des Alkohols abhängig. Man führt die Bestimmung in der Weise aus, daß man zu 10 *ccm* Branntwein von 40 Vol.-% oder zu 10 *ccm* Feinsprit von 90–96 Vol.-% 1 *ccm* der wäßrigen m-Phenyldiaminchlorhydratlösung zugibt und bei Branntweinen nach 13 Minuten, bei Feinsprit nach 10 Minuten colorimetriert. Leider stört Furfurol diese Bestimmung, da es mit dem Reagens eine Braunfärbung gibt, die 10mal stärker ist als die durch Acetaldehyd hervorgerufene. Letzterer gibt aber mit Anilin und Essigsäure keine Färbung. Ist der Furfurolgehalt sehr gering, so kann die Färbung vernachlässigt werden, ist er aber hoch, so muß er vom Aldehydgehalt in Abzug gebracht werden. Über die Intensität der Färbungen bei verschiedenen Furfurolgehalten gibt eine der Arbeit beigegebene Tabelle Aufschluß. Da jedoch Eisen die Aldehydreaktion beeinflusst, indem es ebenfalls Verfärbungen gibt, so haben Vegezzi und Haller diese Färbung durch Zusatz von Phosphorsäure ausgeschaltet und die Herstellung des Reagenses zuletzt dahin abgeändert, daß sie zu 10 *ccm* der 10%igen m-Phenyldiaminlösung 0,5 *ccm* Phosphorsäure und 0,5 *g* Tierkohle (Merck) zugeben. Sie lassen dann 2 Stunden stehen und filtrieren darauf. Die auf diese Weise hergestellte Lösung bleibt einige Tage farblos.

Zur Bestimmung des Furfurols versetzt man 10 *ccm* Branntwein oder Feinsprit mit 0,5 *ccm* Anilin und 1 *ccm* Essigsäure und vergleicht nach 5 bis 10 Minuten mit einer Vergleichslösung, die man sich aus einer Safraninstammlösung nach Tabelle II herstellt. Zur Stammlösung löst man 0,1 *g* Safranin in 500 *ccm* Wasser, läßt absetzen, dekantiert und stellt sich durch Verdünnen mit 10%igem Alkohol die Vergleichslösung für 40%igen Branntwein und 95–96%igen Feinsprit her.

Tabelle II.

Alkohol 10 Vol.-% <i>ccm</i>	Stammlösung für 40%igen Branntwein <i>ccm</i>	Stammlösung für 96%igen Feinsprit <i>ccm</i>	Furfurol Vol.-Gehalt ‰
100	1,27	0,46	0,002
100	3,1	0,92	0,004
100	4,2	1,6	0,006
100	5,2	2,4	0,008
100	6,4	3,1	0,01

Da bei der Furfurolbestimmung durch Kupfer eine störende Grünfärbung hervorgerufen wird, so muß dieses durch Schütteln mit 3–5% Kalk und nachfolgende Filtration entfernt werden, wobei auch das Eisen zurückbleibt.

Ein lichtelektrisches Colorimeter beschreiben H. Mohler und H. Benz¹⁾. Sie benutzen es zur Bestimmung von Furfurol und

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 161 (1934).

Methylalkohol. Da das menschliche Auge, abgesehen von individuellen Eigenheiten des linken und des rechten Auges, für feine Farbunterschiede sowieso nicht sehr empfindlich ist und sich die Dauer seiner höchsten Empfindlichkeit nach N. E. Pestow¹⁾ nur auf die kurze Zeitspanne von 3–6 Sekunden beschränkt, so ist die Anwendung eines Apparates, der jeden Farbunterschied messen kann, für colorimetrische Bestimmungen von großer Bedeutung.

Der Apparat (konstruiert von Ingenieur E. Schildknecht, Zürich, Arterstraße 26), der durch Verwendung von Sperrschicht-Photozellen das Licht in elektrische Energie umwandelt, welche von einem Meßapparat automatisch gemessen wird, besteht nach Abb. 38 aus einer eingebauten Lichtquelle (L), deren Strahlen durch zwei Linsen (O) und die

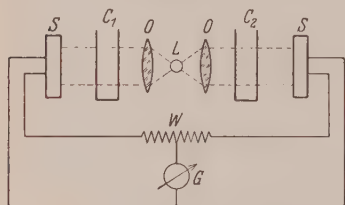


Abb. 38.

Küvetten (C 1 und C 2) auf die Photozellen (S) gelangen, die sich in einer Brücke befinden, deren Widerstand (W) eingestellt wird. In den Nullpunkt des Widerstandes ist ein Meßinstrument (G) eingeschaltet. Da die Herstellung der dazu nötigen Selenzellen noch Schwierigkeiten bereitet, so ist eine gelegentlich zu wiederholende Eichung des Apparates notwendig.

Mohler und Benz haben die Furfuralbestimmung mit Hilfe der durch Anilin und Salzsäure hervorgerufenen Rotfärbung und die des Methylalkohols nach dem von Th. von Fellenberg²⁾ abgeänderten Verfahren nach G. Denigès³⁾ an reinen Lösungen ausgeführt. Bei der Furfuralbestimmung erfolgte die Ablesung 15 Minuten nach dem Versetzen der in der Küvette befindlichen Lösung mit Anilin und Salzsäure. In der Arbeit finden sich die dafür aufgestellten Eichkurven.

Über die Untersuchung eines „Bonificateur pour alcool“ der als „Infusion de plantes pour liqueurs, 31 Vol.-%“ deklariert worden war, berichten H. Mohler und Helene Volkart⁴⁾. Indem auf die einzelnen in der Arbeit mitgeteilten Analysenwerte hingewiesen wird, kann als Schlußergebnis der Untersuchung festgestellt werden, daß die Flüssigkeit einen wahren Alkoholgehalt von 36 Vol.-% besaß, während der scheinbare, aus dem spezifischen Gewicht berechnete rund 31 Vol.-% ergab. Außerdem fanden sich bei der Analyse an charakteristischen Bestandteilen „Oenanthäther“, „Vanillin“ und „Himbeeräther“. Es konnte auch auf Extrakte von Früchten (Pflaumen) geschlossen und als Färbungsmittel Caramel festgestellt werden. Konservierungsmittel waren nicht vorhanden; Gerbsäure fand sich nur in sehr geringen Mengen.

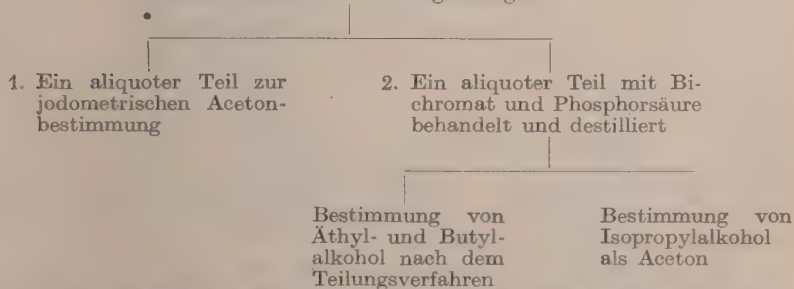
Zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in acetont haltigem Alkohol gibt R. W. Hoff⁵⁾ ein besonderes Verfahren an.

¹⁾ Diese Ztschrft. 89, 9 (1932). — ²⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 20, 42 (1929); vergl. diese Ztschrft. 79, 236 (1930). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 50, 645 (1911). — ⁴⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 50 (1934). — ⁵⁾ Analyst 59, 687 (1934).

Man mißt 100 *ccm* des zu untersuchenden Materials in einen 500 *ccm*-Kjeldahlkolben und gibt für jedes *g* Aceton 1,5 *g* Paraformaldehyd und 20 *ccm* *n*-Natronlauge zu, dann setzt man einen Rückflußkühler von 60 *cm* Länge auf und erhitzt (am besten auf einer elektrischen Heizplatte) zum Kochen. Hierauf kühlt man auf Raumtemperatur ab, spült den Kühler mit wenig Alkohol, dann mit 250–300 *ccm* Wasser aus, ersetzt den Rückflußkühler durch einen gewöhnlichen Destillationskühler, dem man ein in 0,1 *ccm* geteiltes Rohr (Eggertzröhre) vorschaltet. Man destilliert 20 *ccm* ab, legt ein neues Rohr vor und destilliert wieder 20 *ccm* ab, wobei man die Destillation je nach dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen regeln muß, und zwar sollen bei 2,5% Kohlenwasserstoffen etwa 2–3 *ccm* je Minute übergehen und proportional dem Gehalt bis 5 *ccm* je Minute. Dann gibt man 15 *ccm* $\frac{1}{6}$ gesättigte Kaliumbichromatlösung und 2 *ccm* Salzsäure (D 1,2) zu, verschließt mit einem gut schließenden Gummistopfen und schüttelt wiederholt gut um. Wenn die Flüssigkeit olivgrün geworden ist, gibt man aus einer Pipette 10 *ccm* leicht siedendes Petroleum zu, liest die Höhe der Schicht ab, verschließt von neuem und mischt gut durch. Man hält die Röhre mit dem verschlossenen Ende abwärts und läßt das Petroleum sich abscheiden: die Zunahme der Petroleumschicht zeigt den Gehalt an Kohlenwasserstoffen an.

Eine Methode zur Bestimmung von Aceton, Äthyl-, Butyl- und Isopropylalkohol in Gärungsflüssigkeiten geben G. L. Stahly, O. L. Osburn und C. H. Werkman¹⁾ an. Sie destillieren zuerst von der neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit — eine saure schäumt zu stark — 500 *ccm* ab, von denen man 250 *ccm* neutralisiert und dann davon 200 *ccm* abdestilliert. 50 *ccm* des zweiten Destillates gibt man in einen 200 *ccm*-Kolben, fügt 10 *g* Kaliumbichromat und 25 *ccm* 85%ige Phosphorsäure zu und destilliert von neuem, während man in einem aliquoten Teil des zweiten Destillates das Aceton nach Messinger in der Modifikation von L. F. Goodwin²⁾ bestimmt. Die Methode läßt sich schematisch wie folgt darstellen.

Zweites Destillat der Gärungsflüssigkeit.



In dem Destillat des oxydierten Teiles wird in einem Teil der Isopropylalkohol als Aceton bestimmt und in einem andern Teil, dessen

¹⁾ Analyst 59, 319 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 70, 248 (1927).

Säuregehalt etwa einer 0,02—0,05 n-Säure entspricht, einmal der Laugenverbrauch von 50 *ccm* direkt gegen Phenolphthalein und einmal der Laugenverbrauch der wäßrigen Phase die man erhält, wenn man 60 *ccm* des Destillates eine Minute lang mit 25 *ccm* säurefreiem Äther schüttelt und die Schichten sich trennen läßt. Aus diesen Werten lassen sich die Mengen der beiden Säuren und damit auch die Mengen der entsprechenden Alkohole berechnen.

Eine andere Methode zur Bestimmung von Isopropylalkohol in alkoholischen Getränken ist von Ester M. Alessandrini¹⁾ ausgearbeitet worden, wobei sie zwei Arbeitsweisen angibt, und zwar die eine bei Abwesenheit und die zweite bei Gegenwart von Pyridin. Bei Abwesenheit von Pyridin werden 10 *ccm* des Destillates der Alkoholbestimmung bei 40 Vol.-% Alkohol oder, bei höherem Alkoholgehalt, 5 *ccm* mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt (A). Bei Gegenwart von Pyridin dagegen mischt man 100 *ccm* der Probe mit 1 g MgO und etwas Bimsstein, destilliert davon $\frac{2}{3}$ ab und füllt das Destillat mit absolutem Alkohol auf 100 *ccm* auf. 20 *ccm* dieses Destillates versetzt man in einem 50 *ccm*-Kolben mit 20 *ccm* absolutem Alkohol und 5—6 *ccm* einer gesättigten alkoholischen Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid und füllt mit absolutem Alkohol auf. Nach einigen Stunden filtriert man und füllt 5 *ccm* des Filtrates mit Wasser auf 100 *ccm* auf (Lösung B). Zum qualitativen Nachweis prüft man erst die Lösungen A und B auf Aceton. Diese Reaktion muß negativ ausfallen. Man versetzt hierauf 2—3 *ccm* der vorbereiteten Lösung in einem 50 *ccm*-Kolben mit 9 *ccm* Wasser und 1 g Chromsäure, destilliert 2—3 *ccm* ab und gibt zu dem Destillat 1 *ccm* 10%iges Ammoniak. Man läßt die Mischung verschlossen 3 Stunden stehen, gibt dann 1 *ccm* 10%iger Natronlauge und 1 *ccm* frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung zu. Bei Gegenwart von Aceton (aus dem Propylalkohol) entsteht Rotfärbung, welche bei Zusatz von Essigsäure in Violett umschlägt.

Zur quantitativen Bestimmung gibt man 25 *ccm* der Lösung in einen 0,5 l-Kolben, welcher 50 *ccm* Bichromatlösung (96 g:1000) enthält. Man gibt 100 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (500:1000) zu und kühlt schnell ab. Nach 3—4 Stunden gibt man 30 *ccm* Ferrosulfatlösung (250 g:1000) zu und destilliert mit Wasserdampf etwa 75 *ccm* in eine gekühlte Vorlage mit 5 *ccm* 10%iger Natronlauge und 5 *ccm* Wasser ab. Nach Zugabe von Bimsstein destilliert man von diesem Destillat 50 *ccm* in eine mit einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 *ccm* Wasser beschickte Vorlage ab, läßt 1 Stunde unter öfterem Umschütteln stehen und titriert die freie Salzsäure mit 0,1 n-Lauge gegen Methylorange. Nebenbei muß man einen Blindversuch mit einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 75 *ccm* Wasser ausführen.

Hat man die Lösung A verwendet, so erfolgt die Berechnung, je nachdem, ob man 5 oder 10 *ccm* genommen hat, nach dem Schema: Hauptversuch — Blindversuch . 0,304, bzw. 0,608 = g Isopropylalkohol

¹⁾ Atti Congresso Naz. Chim. Pura Applicata 4, 611 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2052 (1934).

in 100 *ccm* des alkoholischen Getränkes. Im Fall Lösung B verwendet worden ist, muß man mit 1,52 multiplizieren.

Schon früher hatte G. Warcollier¹⁾ vermutet, daß das Vorkommen von Acrolein in Apfelweinen auf Bakterientätigkeit zurückzuführen sei. Jetzt hat er zusammen mit A. Le Moal und J. Tavernier²⁾ aus derartigen Apfelweinen ein Bakterium isoliert, das auf glycerinhaltigen Nährböden Acrolein erzeugt. Es gleicht im Aussehen den Essigbakterien, ist anfangs sehr beweglich, verliert aber die Beweglichkeit allmählich. Es läßt sich nach Gran nicht färben, nimmt aber leicht Fuchsfärbung an. Gegen Sauerstoff ist es indifferent. Zum Nachweis des Acroleins benutzen die Verfasser seine energische Reduktion des Quecksilbers im Reagens nach Neßler.

In einer Arbeit „Die monopolamtliche Weingeistermittelung in Raumhundertteilen bei extrakthaltigen Spirituosen“ erläutert C. Luckow³⁾ die neueren „Technischen Bestimmungen“ zu den „Ausführungen zum Branntweinmonopolgesetz“. Diese sind in bezug auf die Weingeistermittelung in Raumhundertteilen insofern umständlich, als die Volumalkoholmeter leider immer noch nicht amtlich zugelassen sind. Die Bestimmung kann daher nur mit Hilfe der amtlich zugelassenen Gewichtsaräometer ausgeführt und die Berechnung auf dem Umwege der Umrechnung von Gewichts- in Vol.-% geschehen. Die den „Technischen Bestimmungen“ beigegebene Tafel stammt aus der „Tafel zur Umrechnung der Vol.-% in Gewichts-% und der Gewichts-% in Vol.-%“ von F. Plato⁴⁾ und bezieht sich auf Alkohol-Wassermischungen, die hier ja auch wirklich vorliegen, da nach der vorgeschriebenen Arbeitsweise aus der in Arbeit genommenen extrakthaltigen Spirituose aller Alkohol abdestilliert und das Destillat mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen der Spirituose aufgefüllt wird.

In einer ausführlichen Arbeit beschäftigt sich H. Mohler⁵⁾ mit der Beurteilung von Kirschwasser. In einer ersten Mitteilung beschreibt Mohler ihre Herstellung und gibt die Zusammensetzung der echten Kirschwasser an, sowie die Anforderungen, die an solche zu stellen sind. Da aber aus den Analysen zu ersehen ist, daß es auch echte Kirschwasser gibt, die den gesetzlichen Anforderungen nicht genügen, so ist es neuerdings in der Schweiz gestattet, derartige Produkte mit hochwertigen Branntweinen derselben Art so zu verschneiden, daß sie den gesetzlichen Bestimmungen entsprechen.

Immerhin hält Mohler es aber für durchaus möglich, Verfälschungen vorzunehmen, die chemisch doch „analysenfeste“ Ware ergeben, und nur durch Ausführung der Sinnenprüfung, wie sie von G. Vegezzi und P. Haller⁶⁾ vorgeschlagen worden ist, als solche erkannt werden können. Auch die von J. Bürgi⁷⁾ nach der Methode von H. Wüstenfeld

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 94, 375 (1933). — ²⁾ Ann. falsific. 27, 430 (1934). — ³⁾ Deutsche Nahrungsm. Rundsch. Nr. 21, S. 171 (1934). —

⁴⁾ Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maß und Gewicht (1895).

⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 241 (1934). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. 100, 310 (1935). — ⁷⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 20, 320 (1929); vergl. diese Ztschrft. 83, 65 (1931).

und C. Luckow¹⁾ ausgeführte und vorgeschlagene Ausgiebigkeitsprüfung ist von Mohler nachgeprüft worden. Bürgi verdünnt das Kirschwasser so weit, daß in 240 ccm 80 ccm Alkohol enthalten sind, und destilliert mit dem Birektifikator in kleine Cylinder, die bei 25 ccm eine Marke tragen. Die vierte Fraktion dient zur Ausgiebigkeitsprüfung, indem 5 ccm derselben in einem 50 ccm-Kölbchen mit Leitungswasser zur Marke aufgefüllt werden, von denen man in Reagensgläsern nachfolgende Verdünnungen anlegt:

0,5 ccm	auf	10 ccm	verdünnt	=	20fach
1,0	„	„	10	„	= 10fach
1,5	„	„	10	„	= 6,7fach
2,0	„	„	10	„	= 5fach
2,5	„	„	10	„	= 4fach
3,0	„	„	10	„	= 3,3fach
3,5	„	„	10	„	= 2,9fach
4,0	„	„	10	„	= 2,5fach

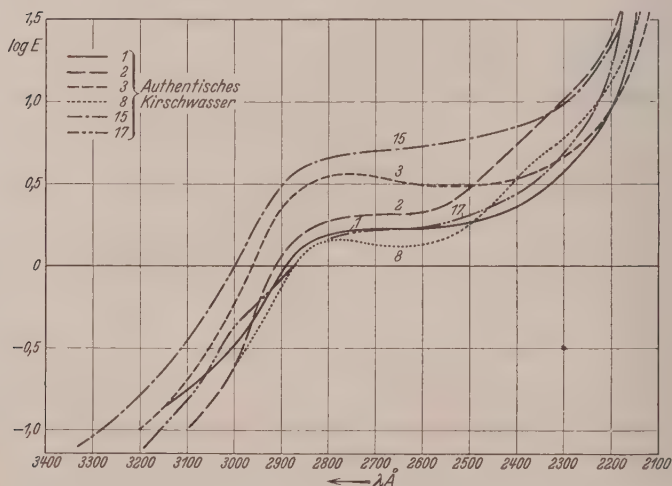


Abb. 39.

Als Vergleich dient dabei die vierte Fraktion eines unter amtlicher Aufsicht gebrannten Kirschwassers. Jedoch fand Mohler, daß die Prüfung der einzelnen Fraktionen ebensogut durch die von Vegezzi und Haller vorgeschlagene quantitative Sinnenprüfung des Branntweins ersetzt werden kann. Die von den letzteren ebenfalls vorgeschlagene vorherige Behandlung des Branntweins mit Tierkohle scheint nach den bisherigen Erfahrungen grössere Vorteile zu bieten und vor allem weniger subjektiv zu sein als die früheren Methoden der Sinnenprüfung.

In einer zweiten Mitteilung behandeln H. Mohler und F. Almasy²⁾ die spektrophotometrische Untersuchung des Kirschwassers, die von ihnen

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 87, 148 (1932). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 500 (1934).

an 10 reinen Proben und 1 selbst hergestelltes Kunstprodukt, sowie auch an den einzelnen Fraktionen eines Gemisches von 20 unbeanstandeten Proben nach der Methode von V. Henri¹⁾ ausgeführt wurde. Die Abb. 39

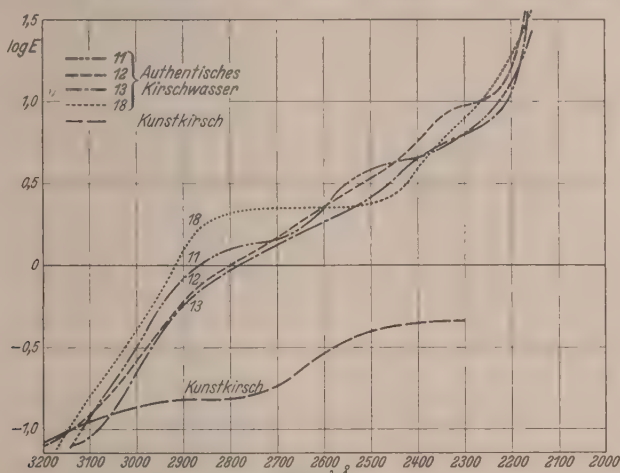


Abb. 40.

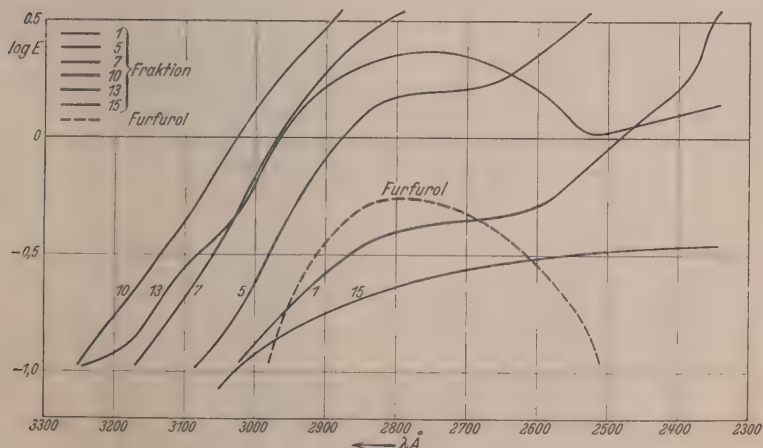


Abb. 41.

(S. 304) und 40 zeigen die erhaltenen Kurven der Kirschwasser, während die Abb. 41 die Kurven der verschiedenen Fraktionen angibt. Von den einzelnen Fraktionen gaben die Fraktionen 8–11, deren Siedepunkte zwischen 85,3 und 93,3° lagen, die steilsten Kurven. W. Dehio.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 94, 17 (1933).

Zur Stickstoffbestimmung in Genußmitteln hat W. Golub¹⁾ eine Methode empfohlen, die den Lesern dieser Zeitschrift bekannt ist. Eine Nachprüfung des Verfahrens durch F. Alten, H. Weiland und E. Hille²⁾ zeigt, daß nach diesem colorimetrisch-titrimetrischen Verfahren keine befriedigenden Ergebnisse erhalten werden. Eine Nachprüfung der maßgebenden Faktoren bei der Ammoniakbestimmung mit Neßlers Reagens ergab vielmehr, daß die Farbtiefe stark von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung abhängt. Einwandfreie Ergebnisse wurden dagegen bei der Anwendung der im nachstehenden beschriebenen, rein colorimetrischen Methode erhalten.

Unter Zugrundelegung der von A. Kleemann³⁾ beschriebenen Stickstoffbestimmung verfährt man dabei wie folgt. 20–50 mg der Substanz werden in einem trockenen 50 ccm-Meßkölbchen aus Jenaer Glas nach Zugabe einiger Körnchen Kaliumsulfat mit 3 ccm konz. Schwefelsäure übergossen. Hierzu gibt man allmählich unter ständigem Umschwenken tropfenweise 1,5–2 ccm Perhydrol zu, wobei eine heftige Reaktion stattfindet. Dann wird der Kolben in schräger Lage über einer kleinen Flamme erhitzt, bis die nach kurzer Zeit zunächst eintretende Braunfärbung wieder vollkommen verschwunden ist, wozu durchschnittlich 35–45 Minuten Erhitzungszeit notwendig sind.

Nach Erkalten wird die Lösung bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt; davon pipettiert man 2–5 ccm in ein 100 ccm-Meßkölbchen ab, gibt 1 ccm Thymolphthaleinlösung (Sättigen von 0,01 n-Natronlauge mit Thymolphthalein) zu und neutralisiert vorsichtig mit 0,5 n-Natronlauge. Die Lösung wird alsdann mit 20 ccm Boratpuffer nach Sørensen (5,3 Vol. 1,2404%ige Lösung von Borsäure in 0,01 n-Natronlauge + 4,7 Vol. 0,1 n-Natronlauge) versetzt und nahezu bis zur Strichmarke mit Wasser aufgefüllt. Man fügt 2 ccm frisches Neßlersches Reagens zu und füllt nun bis zur Marke auf, schüttelt durch und mißt nach 1 Stunde die erhaltene Gelbfärbung im Stufenphotometer von Zeiß mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$. Als Kompensationslösung beim Titrieren dient ein gleichzeitig angesetzter Blindversuch.

Ferner zeigte es sich, daß Neßlersches Reagens (Kahlbaum) nicht stets die für die Erzielung eines gleichen Extinktionsmoduls erforderliche gleiche Zusammensetzung aufweist. Es ist daher für jedes neue Präparat von Neßlers Reagens der Extinktionsmodul erneut zu bestimmen.

H. Brückner.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Fette, Öle. Studien über die Zusammensetzung von Fettsäuregemischen unter Zugrundelegung der Dalicanschen Kurve⁴⁾,

¹⁾ Diese Ztschrft. **70**, 119 (1927). — ²⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 33**, 129 (1934). — ³⁾ Diese Ztschrft. **61**, 344 (1922). —

⁴⁾ J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes 6. edit. II, S. 782 (1922).

aus der der Gehalt an Stearinsäure in Fettsäuregemischen aus dem Schmelzpunkt des Gemisches erkannt werden soll, hat R. N. Wenzel¹⁾ veröffentlicht. Auf Grund eines reichhaltigen Versuchsmaterials wird gezeigt, daß nach dieser Methode nur Annäherungswerte erhalten werden; nur für Fettgemische bekannter Zusammensetzung zeitigt sie daher unter Berücksichtigung der Komponenten brauchbare Ergebnisse.

R. N. Wenzel²⁾ hat kürzlich darauf hingewiesen, daß bei der Untersuchung von Fettsäuregemischen auf die einzelnen Fettsäuren die Aufnahme von Schmelzpunktskurven noch nicht die ihr gebührende Beachtung findet. Diese Methode beruht darauf, zu einer reinen Fettsäure bestimmte Mengen des zu prüfenden Fettsäuregemisches zuzugeben. Ist erstere in dem Gemisch enthalten, so übt sie keinen Einfluß auf den Schmelzpunkt der als Lösungsmittel dienenden reinen Fettsäure aus. Dabei bewirken sämtliche anderen Fettsäuren infolge ihres hohen Molekulargewichtes annähernd die gleiche Schmelzpunktserniedrigung. Wenn beispielsweise Stearinsäure das Lösungsmittel ist, so gibt die Schmelzpunktserniedrigung gleichzeitig ein Maß für den Gesamtgehalt des Gemisches an sämtlichen anderen Fettsäuren, so daß der Anteil an Stearinsäure errechnet werden kann.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung ist auf den Schmelzpunktsbeginn und die Temperatur des vollkommenen Durchschmelzens zu achten; beide Punkte sowie der Unterschied beider sind für jedes Gemisch charakteristisch. Genau bestimmt werden kann jedoch nur der Endschmelzpunkt, die Werte für den Schmelzpunktsbeginn unterliegen stets einigen Schwankungen, die auch durch verschiedenartige Vorbehandlung nicht beseitigt werden können.

Untersuchungen über den Schmelzpunkt von Gemischen verschiedener Fettsäuren sind in der Originalarbeit in Zahlentafeln zusammengestellt; ebenso werden Methoden zur Reindarstellung der einzelnen Fettsäuren angegeben.

Die spezifische Schmelzpunktserniedrigung K_W in $^{\circ}\text{C}$ je 10% gelösten Stoffes beträgt für Ölsäure 1,62 und für Palmitinsäure 1,77 bei deren Lösung in Stearinsäure.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Fetten wirkt störend auf die Versuchsergebnisse, da deren Schmelzpunktserniedrigung nur 30–40% der der reinen Fettsäuren beträgt. Die Originalarbeit bringt Einzelheiten über die Versuchsergebnisse.

Die Ölsäure-Elaidinsäure-Umwandlung haben H. N. Griffiths und T. P. Hilditch³⁾ zur Analyse von Öl-, Linol- und Linolensäuregemischen herangezogen.

Für die Bestimmung von Ölsäure in einem Fettsäuregemisch verfährt man wie folgt: Das Öl, das frisch und frei von Oxydationsprodukten sein soll, wird zunächst auf die übliche Weise verseift: die durch Ansäuern

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 393 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 1 (1934). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 75 T (1934).

ausgeschiedene freie Fettsäure wird von der Lösung abgetrennt, getrocknet und unter einem Druck von weniger als 1 mm möglichst vollständig durchdestilliert. Die destillierten Säuren, etwa 10–20 g, versetzt man mit 0,2–0,4 g Quecksilber und 0,5–1 ccm Salpetersäure (D 1,4), kühlt den Kolben durch Eintauchen in Wasser 1 Stunde lang und läßt ihn daraufhin über Nacht stehen. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um Quecksilberverbindungen zu entfernen und schließlich mit Wasser bis zur Säurefreiheit ausgewaschen. Nach Abdampfen des Äthers und etwa vorhandener Feuchtigkeit wird der Extrakt in 100 ccm Petroleum aufgelöst, die klare Lösung vom ungelösten Rückstand durch Dekantieren abgetrennt und der Rückstand 2–3mal mit je 20 ccm Leichtpetroleum nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden zur Trockne verdampft und mittels des von L. V. Cocks, B. C. Christian und G. Harding¹⁾ angegebenen Bleisalz-Trennungsvorgangs gereinigt.

Bei Anwendung dieser Methode auf Gemische ungesättigter Fettsäuren zeigte es sich jedoch, daß Linol- und vor allem Linolensäure mit Stickoxyden in kaltem Alkohol und in Leichtpetroleum unlösliche gefärbte harzartige Niederschläge ergeben, die die über die unlöslichen Bleisalze erhaltenen Säuren verunreinigen. Die isomerisierten Säuren müssen daher vor der Bleisalztrennung mit Leichtpetroleum extrahiert werden. Linolsäure wird ferner ebenfalls isomerisiert, wobei das Isomerisationsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und schwerlösliche Bleisalze ergibt.

Die bei der Bleisalztrennung erhaltenen festen Fettsäuren werden, wie oben beschrieben, mit Leichtpetroleum gereinigt und noch 2mal der Bleisalz-Trennungsmethode unterworfen. Die Berechnung des Ölsäuregehaltes erfolgt daraufhin unter Berücksichtigung einer Elaidinsäureausbeute von 66% bei Verwendung von Quecksilber und Salpetersäure als Isomerisationsmittel und unter Berücksichtigung der Jodzahl der festen Fettsäuren.

Aus 9,01 g Fettsäuregemisch von Baumwollsamöl wurden bei 2maliger Bleisalz-Trennung 3,46 g Fettsäuren (38,4%) mit einer Jodzahl von 48,0 erhalten; dies entspricht 20,4% Elaidinsäure und somit 30,6% Ölsäure.

Bei Anwendung dieser Elaidinsäurereaktion auf Fettsäuregemische, die neben Ölsäure fernerhin Linol- und Linolensäure enthielten, und einem Vergleich dieser Ergebnisse mit den nach den Bromierungs- und Rhodanmethoden erhaltenen ergab sich eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung.

Die durch die Gegenwart von Fettsäureanhydriden und Lactonen sowie die Bildung störender Emulsionen entstehende Schwierigkeit bei der Bestimmung des Unverseifbaren, der Verseifungszahl und der Gesamtfettsäure in Stearin-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 88, 381 (1932).

pech kann man nach einem Vorschlag von L. L. Shapiro¹⁾ wie folgt vermeiden: 5 g der Pechprobe werden in 25 ccm einer Lösung von 100 g KOH in 1 l Benzol-Alkohol (1:1) unter Zufügen von 20 ccm Benzol und 20 ccm Alkohol unter Rühren erhitzt, bis alles Pech gelöst ist. Die Lösung wird vorsichtig zur Trockne eingedampft, um das gesamte Benzol abzutreiben, darauf wird die gebildete Seife mit 100 ccm 30%igem Alkohol aus dem Rückstand herausgelöst. Die Lösung wird mit Äther mehrere Mal ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wiederum mit 10%igem Alkohol ausgewaschen. Nach Abdampfen des Äthers wird das Unverseifbare erhalten. Die Seifenlösung wird mit Salzsäure zersetzt, die Fettsäuren werden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird mit 10%igem Alkohol ausgewaschen, der Äther verdampft, der Trockenrückstand nach dem Wägen in 95%igem Alkohol gelöst und die Lösung gegen Phenolphthalein mit 0,5 n-Kalilauge titriert. Die Berechnung der Gesamtfettsäure erfolgt als Ölsäure.

Untersuchungen über den Titer von Fettgemischen hat kürzlich L. Turbin²⁾ mitgeteilt. Während der Titer von Hartfettgemischen dem arithmetisch berechneten Mittelwert entspricht, liegt dieser bei Hartfett-Sonnenblumenöl-Gemischen mehrere Grade unterhalb des wahren Titers. Bei Hartfett-Naphthensäure-Gemischen kann der Fehler mehr als 20⁰ erreichen. Ferner wurde der Titer der in der Seifenindustrie zumeist gebräuchlichen binären bis quarternären Fettgemische bestimmt und versucht, für ihre Berechnung Annäherungsformeln aufzustellen. Für ein Zweistoffgemisch gilt z. B. die Formel:

$$c \cdot T_{\text{sal}} + m \cdot x = T_{\text{gem}} \cdot (c + m).$$

Darin bedeuten c die Menge des Hartfetts (Salolin), T_{sal} dessen Titer, m die Menge der zweiten Komponente, x deren gesuchten „konventionellen“ Titer für das binäre Gemisch und T_{gem} den Titer des Gemisches. Für Salomas-Sonnenblumenöl wurde x zu 27,1 bestimmt. Beispiele für ternäre und quarternäre Gemische sind in der Originalarbeit einzusehen.

Beim Zugabe eines Tropfens Schmieröl zu einem fetten Öl erfolgt nach einer Mitteilung von N. Morosow³⁾ kein Vermischen wenn die Fallhöhe nicht zu groß ist. Das gleiche gilt für das Fallen eines Tropfens eines spezifisch schweren fetten Öls in ein Mineral-schmieröl niedrigerer Dichte. Durch die Auswahl von Ölen verschiedener Dichte läßt sich somit eine Skala schaffen, mittels deren man nach der Tropfenfallmethode die Dichte eines Öls ermitteln kann. Zweckmäßig wird das Öl hierfür noch mit einem Farbstoff, wie z. B. Sudan III, angefärbt.

Der kritische Feuchtigkeitsgehalt der fetten Öle wurde bei Raumtemperatur zu 0,21–0,22% festgestellt. Durch Zutropfen von Wasser zu einem noch klaren Öl bis zum Trübungspunkt läßt sich daher dessen Feuchtigkeitsgehalt ermitteln. Bei durch Wassergehalt getrübbten

¹⁾ Chemist-Analyst 22, Nr. 3, 14 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2057 (1934). — ²⁾ Öl- u. Fett-Ind. (russ.) Nr. 10, 43 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3141 (1933). — ³⁾ Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 9, Nr. 6, 31 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2369 (1934).

Ölen läßt sich dieser mengenmäßig dadurch bestimmen, daß absolut trockenes Öl bis zum Blankwerden zugegeben wird.

Ein elektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der Acidität von Ölen hat E. Leclerc¹⁾ beschrieben. Er löst 10 g des Öls in einem Alkohol-Äther-Gemisch (3:1) auf, erhöht die Leitfähigkeit der Lösung durch Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten Lithiumchloridlösung in 57%igem Alkohol und titriert die Lösung unter Verwendung einer Antimonelektrode mit einer alkoholischen 0,1 n-Natronlauge. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse weisen eine erheblich höhere Genauigkeit auf als die der Titration mit Indikatoren; ferner können hierbei auch dunkel gefärbte Öle untersucht werden. Die Herstellung der Antimonelektroden erfolgt durch Hochsaugen von flüssigem Antimon in einem vorgewärmten Glasrohr, worauf dieses durch Eintauchen in kaltes Wasser zum Zerspringen gebracht wird. Der so erhaltene glattwandige Antimonstab wird durch Erwärmen auf 500° auf seiner Oberfläche schwach oxydiert.

Eine zweckmäßige Neuerung für die Schwefelbestimmung in Ölen nach der A. S. T. M.-Methode²⁾ hat L. Dolan³⁾ kürzlich beschrieben. Um bei der Titration der Sodalösung eine gleichmäßige Durchmischung der Lösung herbeizuführen, wird nach der Originalvorschrift abwechselnd Luft mit dem Munde eingedrückt und wieder herausgesaugt. Diese lästige und unhygienische Operation läßt sich dadurch umgehen, daß das Titrationsgefäß über einen Dreiwegehahn je an eine Druckluft- und Vakuumleitung angeschlossen und die Bewegung der Flüssigkeit durch entsprechendes Drehen des Hahnes herbeigeführt wird.

Für die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Ölsamen haben Zonew und Kocchanewski⁴⁾ die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von zerkleinerten und auf 5–6 Atmosphären zusammengedrückten Proben empfohlen. Als Untersuchungsgerät dient ein mit Messingplatten abgedeckter Ebonitcylinder, wobei die Platten gleichzeitig als Elektroden dienen. Die Stromerzeugung erfolgt mittels eines Induktors mit 1,5 mm Funkenlänge, die Strommessung mittels einer Kohlrauschbrücke nach dem Abhörverfahren.

Als Ergänzung der Schwefelsäure-Thermalzahl⁵⁾ hat A. Mazzaron⁶⁾ die Bestimmung der bei dieser Reaktion sich bildenden schwefligen Säure vorgeschlagen. Für die Ausführung der Bestimmung gibt man in einen Erlenmeyerkolben mit Ableitungsrohr 20 ccm des zu untersuchenden Öls, 10 ccm Benzol und unter Umschütteln 5 ccm konz. Schwefelsäure zu. Darauf verschließt man den Kolben und ver-

¹⁾ Ind. chim. belge **4**, 415 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3793 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **91**, 460 (1933). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 388 (1934). — ⁴⁾ Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, 22 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3198 (1934). — ⁵⁾ E. J. Maumené, vergl. diese Ztschrft. **21**, 446 (1882). — ⁶⁾ Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **13**, Nr. 1, Suppl. 9 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2483 (1933).

bindet das Ableitungsrohr mit einem Absorptionsgefäß, das eine genügende Menge einer 0,1 n-Jodlösung enthält, an das sich ein Aspirator anschließt. Der Kolben wird kräftig geschüttelt, bis die Mischung sich homogenisiert hat, dann umgibt man ihn mit einem geeigneten Wärmeschutz und saugt langsam Luft durch die Apparatur. Wenn die Reaktion nachläßt, gibt man erneut 10 *ccm* Benzol zu und saugt weiterhin unter kräftigem Schütteln Luft durch. Die vorgelegte Jodlösung wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Es wurde festgestellt, daß die Schwefelsäurezahl mit dem Grade der Ungesättigtheit des Öls ansteigt, z. B. für Olivenöl 3,6, Erdnußöl 8,3, Sesamöl 49,8, Traubenkernöl 116,7 und Leinöl 164,7 beträgt und mit der Schwefelsäure-Thermalzahl parallel verläuft. Die neue Methode wird als besonders geeignet zur Bestimmung der Reinheit von Olivenöl angesehen, und es werden entsprechende Beleganalysen hierfür gegeben.

Für den Nachweis von Baumwollsamensöl hat D. Harris¹⁾ als neu die bekannte alte Reaktion von S. Halphen²⁾ empfohlen.

Als Nachtrag zu einer früheren Arbeit³⁾ über die Bestimmung der Hexabromidzahl von Leinölen teilt F. Fritz⁴⁾ nunmehr mit, daß man für die Durchführung der Bestimmung am zweckmäßigsten ein Gefäß mit einem Vakuummantel verwendet. Darin wird die ätherische Lösung der Leinölfettsäuren, deren Menge nicht mehr als 1 g betragen soll, nach intensiver Kühlung mit Kohlensäureschnee unter Anwendung eines geringen Bromüberschusses bromiert. Sodann wird auf das Gefäß ein gut schließender, doppelt durchbohrter Korkstopfen aufgesetzt, durch den ein Glasrohr bis dicht über den Flüssigkeitsspiegel ragt. Ein zweites Glasrohr wird durch den Stopfen nur ein kurzes Stück in das Gefäß hineingeschoben; an das letztere wird eine Luftpumpe angeschlossen. Nach Einschalten des Luftstromes reißt die Luft die Brom- und Ätherdämpfe mit sich fort, wobei das tiefer einragende Rohr in kurzen Zeitabständen, je nach der Geschwindigkeit des Verdunstens, noch etwas tiefer in das Gefäß hineingeschoben wird. Die Weiterbehandlung der trockenen und vom überschüssigen Brom befreiten Leinölfettsäure erfolgt nach dem früher angegebenen Verfahren.

Für die direkte Kalkseifenbestimmung in Fetten kann man nach einem Vorschlag von Bergell und C. Stiepel⁵⁾ wie folgt verfahren:

Man erhitzt ein Gemisch von 10 g des zu untersuchenden Fettes und 200 *ccm* Aceton 1 Minute lang zum Sieden. Nach 2stündigem Stehen wird filtriert, der Rückstand mit 100 *ccm* Aceton aufgeköcht, nach Erkalten nochmals filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand wird nunmehr mit Salzsäure behandelt, die freigemachten Fettsäuren werden mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wird verdampft. Der Rückstand ist die ursprünglich an Calcium gebundene Fettsäure.

¹⁾ Chemist-Analyst **21**, Nr. 2, 15 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3361 (1932). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **44**, 796 (1905). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrift. **83**, 229 (1931). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **57**, 596 (1933). — ⁵⁾ Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **30**, 301 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3507 (1933).

Für die Bestimmung von Fetten und nicht verseifbaren Ölen in organischen Materialien, wie z. B. mattierter Kunstseide, in der die Mattierungsstoffe aus nicht verseifbaren Ölen (wie Paraffinöl) bestehen, oder in Milchcasein, das als Ausgangsmaterial zur Leimdarstellung dient, hat A. Hecquet¹⁾ die Anwendung folgender Methode vorgeschlagen:

5 g der pulverisierten (bei Kunstseide zerschnittelten) Substanz werden in einem 150 ccm fassenden, mit Stopfen versehenen Reagensglas mit flachem Boden, das mit einer Maßeinteilung auf 0,5 ccm versehen ist, mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (Gemisch von 660 ccm konz. Schwefelsäure + 340 ccm Wasser) versetzt. Man kühlt das Gemisch auf -5°C ab, worauf eine schnelle Auflösung sämtlicher Stoffe, außer den Fetten und Ölen, stattfindet. Nach Anwärmen der Lösung auf Zimmertemperatur gibt man 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther zu, schüttelt auf einer Schüttelmaschine 15 Minuten lang kräftig durch, läßt 30 Minuten lang stehen, schüttelt nochmals 30 Minuten lang, entnimmt nach Verlauf 1 Stunde 20 ccm der klaren Lösung und bestimmt deren Fett-, bzw. Ölgehalt durch Verdampfen. Die Umrechnung des Fett-, bzw. Ölgehaltes erfolgt auf das gesamte Lösungsmittelvolumen.

In einzelnen Fällen kann die verdünnte Schwefelsäure auch durch konzentrierten Chlorwasserstoff ersetzt werden. H. Brückner.

Für die Beurteilung von Mineralöl-Bleicherden ist nach W. Schaefer²⁾ deren Raffinationswirkung unter Vergleich mit einer Standarderde weiterhin bei wichtigen Entscheidungen die geeignetste Prüfmethode. Dieser Raffinationsversuch kann auch in verhältnismäßig kurzer Zeitdauer durchgeführt werden; die wichtige Beobachtung der Nachdunklung der Raffinate läßt sich ebenfalls durch Kurz-Teste bei erhöhten Temperaturen wesentlich beschleunigen. Die Prüfung auf Nachdunklung wird dabei zweckmäßig unter Verwendung eines Stückes Eisenblech als Katalysator wie folgt vorgenommen:

Die zu prüfenden Raffinate werden in weithalsige 100 ccm-Flaschen bis zum Halsansatz eingefüllt; in jede derselben wird ein blankes Eisenplättchen von $50 \times 20 \times 1,5\text{ mm}$ zugegeben. Die Öle werden dann 10, 20 und 30 Stunden lang in einem Trockenschrank bei 60, 100 oder 120° (je nach der Viscosität des Öls) gealtert. Nach Abkühlen wird die Farbtiefe colorimetrisch bestimmt. Ein hierfür geeignetes Gerät ist beispielsweise der Lovibond-Tintometerapparat. Die Nachdunklungseinheiten werden als Kurve über der Alterungszeit dargestellt. Diese Kurz-Test-Nachdunklung soll der normalen Zeitnachdunklung bei gewöhnlicher Temperatur voll entsprechen.

Wichtig für die Wirksamkeit einer Bleicherde ist vor allem deren Wassergehalt. Dieser soll, nach der Xylol-Methode bestimmt, 4–5% betragen. Wasserfreie sowie wasserreichere Bleicherden besitzen dagegen praktisch keine Raffinationswirkung. Wichtig ist ferner eine vollkommene Alkalifreiheit des zu bleichenden Öles. H. Brückner.

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 15, 61 (1933). — ²⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 177 (1932).

Email. Vergleichende Untersuchungen zur Prüfung von Emailgeschirr auf Koch- und Säurefestigkeit hat W. Dawihl¹⁾ beschrieben.

Vier verschiedene handelsübliche Kochgeschirre wurden vier verschiedenen Prüfungen auf ihre Kochfestigkeit und Säurefestigkeit unterworfen. Dabei ergab sich, daß bei einem vergleichweisen Kochen mit einer 10%igen Essigsäure oder mit 10%iger Oxalsäure-Lösung die letztere einen stärkeren Angriff ergibt. Beim Eindampfen der erhaltenen Lösung ist die Borsäure sehr flüchtig, so daß genaue Prüfungen nur durch Wägen des behandelten Probestückes durchgeführt werden können. Ferner lassen sich mit Säure behandelte Geschirre durch Anfärben mit Methylenblau unterscheiden.

H. Brückner.

Eine spektroskopische Kontrolle verschiedener technischer Gegenstände, z. B. von Bleimänteln (der Luftkabel), von Stählen und von Kupfer- und Zinklegierungen befürworten E. S. Dreblow und A. Harvey²⁾ Die Bleimäntel der Luftkabel, die nach Vorschrift des britischen Postdepartements 0,8–1% Antimon enthalten dürfen, lassen sich auf diese Weise am schnellsten auf Antimon prüfen; es ist dabei auch möglich, die Anwesenheit von Cadmium und Zinn festzustellen. Hat man sich Eichmasse hergestellt, so läßt sich aus der Intensität der Spektrallinien leicht die Quantität der Zusätze feststellen.

Bei Stählen benutzten die Verfasser ein Spekkersches Steeloskop³⁾, mit welchem leicht Verunreinigungen festgestellt werden können. So kann der Nachweis von Nickel und Chrom in 1 Minute erfolgen; in 1–2 Minuten kann auch Molybdän damit nachgewiesen werden.

Für Kupfer- und Zinklegierungen wurde ein Hilgerspektograph benutzt. In der Arbeit wird auch eine Tabelle, die einer Arbeit von H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren⁴⁾ entnommen ist, zur Berechnung der Bleigehalte gegeben. Beträgt bei Messing der Bleigehalt 0,2%, so ist die Bleilinie λ 2446 kaum bemerkbar, während sie bei 5% ebenso stark auftritt wie die Kupferlinie λ 2407. Bei 3½% ist die Bleilinie etwas schwächer als die Kupferlinie bei λ 2407, auch ist sie bei λ 2614 dabei ebenso intensiv, wie die Kupferlinie bei λ 2618. Durch graphische Zusammenstellung der Spektren gelingt es leicht, die quantitative Zusammensetzung des Materials in kürzester Zeit zu ermitteln, auch lassen sich so neben Blei noch Zinn, Eisen, Nickel, Aluminium, Mangan, Arsen und Wismut bestimmen.

W. Dehio.

Bestimmungen der Viscosität und Plastizität von geschmolzenen Schlacken und Gesteinen nach dem erstmalig von Feild, C. H. Herty und McCaffery angewendeten Verfahren eines rotierenden Cylindersystems hat M. P. Wolarowitsch⁵⁾ durchgeführt. Die Cylinder bestanden aus

¹⁾ Keram. Rdsh. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **42**, 271 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1355 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. **25**, 823 (1933). — ³⁾ Ein speziell für Stahluntersuchungen konstruiertes Spektroskop. — ⁴⁾ Journ. Inst. Metals **46**, 97 (1931); vergl. auch diese Zeitschrift. **91**, 285 (1933). — ⁵⁾ Chem. Journ. Ser. W. Journ. physik. Chem. (russ.) **4**, 807 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 285 (1934).

einer thermisch sehr widerstandsfähigen Platin-Iridiumlegierung, wobei der äußere Cylinder fest angeordnet war, während der innere rotierte. Untersuchungen von künstlich hergestellten Schlacken bestimmter Zusammensetzung zeigten mit den Ergebnissen der oben genannten Autoren sehr gute Übereinstimmung bei hohen Temperaturen und geringen Viscositäten. Mittels der gleichen Versuchsmethode wurde ferner die Viscosität von geschmolzenen Titanschlacken untersucht; aus dem Verlauf der Viscositätskurven wurde auf den Krystallisationszustand geschlossen. Ferner wurde bei Titanschlacken Plastizität festgestellt, während geschmolzener Basalt keine Plastizität aufwies. Weitere Einzelheiten sind der Originalarbeit zu entnehmen. H. Brückner.

Über die kolloidal-physikalisch-chemischen Methoden zur Abtrennung der von den Carbiden aus Stählen ausgeschiedenen Schlackeneinschlüsse berichten S. Gutmann, P. Rehbinder, M. Schulwas, M. Lipetz und M. Rimskaja¹⁾. Sie geben auch gleich selbst eine neue Methode an. Außer den metallographischen Methoden, die wohl einen Einblick in die Natur und Verteilung der Einschlüsse gewähren, sind in letzter Zeit auch chemische Methoden bekannt gemacht worden, die auf der Lösung der Metalle beruhen, wobei die meist unlöslichen Schlackeneinflüsse zurückbleiben und näher untersucht werden können. Diese chemischen Methoden haben nur den Nachteil, daß es mit ihnen nur gelingt, die gröberen und chemisch widerstandsfähigeren Einschlüsse zu erhalten, während gerade die feineren und weniger widerstandsfähigen, die oft die Hauptmasse ausmachen, dabei angegriffen oder zerstört werden.

Bei den elektrolytischen Methoden, bei denen sich die Einschlüsse in einem Säckchen sammeln, reichern sich dort auch die Carbide an, die nun doch mit Hilfe von Salpetersäure und Permanganat entfernt werden müssen.

Die Verfasser zerlegen bei ihrer Methode zuerst die Carbide durch Einwirkung einer neutralen Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ nach der Reaktion $\text{Fe}_3\text{C} + 6 \text{CuCl}_2 = 3 \text{FeCl}_2 + 6 \text{CuCl} + \text{C}$ und trennen danach in einer selektiven Dispersion und Peptisation in wäßriger Tannin- oder Natriumalizarinsulfonatlösung (0,2% Tannin oder Natriumalizarinsulfonat, 0,01 n-Lauge oder 0,001% Ammoniak und 0,1–0,2% Na_2SiO_3 in der Lösung) die Einschlüsse vom Carbidkohlenstoff. Hierbei sammeln sich die Einschlüsse am Boden und können außerdem noch mikroskopisch untersucht werden. Es wird in der Arbeit auch auf die Möglichkeit hingewiesen, die Einschlüsse mittels selektiver Flotation, Dispergierung und Peptisation von den Carbiden und voneinander zu trennen. W. Dehio.

Für die Erkennung von Eisen, Blei und Teer in Staubpräparaten hat A. Heller²⁾ folgende Reaktionen angeführt. Der Staub wird auf eine auf einem Objektträger aufgetragene, mit Kaliumferrocyanid getränkte Gelatineschicht (bestehend aus 3 g Kaliumferrocyanid, 10 g Gelatine und 200 ccm Wasser) aufgestreut. Nach Anfeuchten und nach Einwirkung von

¹⁾ Compt. rend. de l'Académie des Sciences de l'Urss. (russ.) I, 308 (1935).
 — ²⁾ Gesundh. Ing. 57, 322 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1811 (1934).

Salzsäuredämpfen können Eisenteilchen an einer auftretenden Blaufärbung erkannt werden.

Für den Nachweis von Blei dient eine Kalium-Gelatineschicht (3 g Kaliumjodid, 10 g Gelatine und 200 ccm Wasser), worauf durch Essigsäuredämpfe gegebenenfalls infolge der Bildung von Bleijodid eine Gelbfärbung eintritt.

Teerteilchen werden bei der Einwirkung von Chloroformdampf an der Bildung brauner Ringe erkannt. H. Brückner.

Zu einer schnellen maßanalytischen Bestimmung der löslichen Kieselsäure in Gläsern haben S. S. Korol und W. M. Kaluschskaja¹⁾ die Methode von W. Siegel²⁾ in etwas abgeänderter Form benutzt, indem sie das Natriumfluorsilicat durch Zugabe von KCl in das schwer lösliche Kalisalz überführen, die Salzsäure im Überschuß zugeben und mit Lauge zurücktitrieren. Die Bestimmung führen sie in der Weise aus, daß sie 2—2,5 g der Glasprobe in einem 250 ccm-Meßkolben mit Wasser schütteln, zur Marke auffüllen und filtrieren. 50 ccm des Filtrates werden in einen, innen paraffinierten, Erlenmeyerkolben mit 0,5 n-Salzsäure genau neutralisiert und nach Zugabe von 20 g KCl, 3 g NaF und 40 ccm 0,5 n-Salzsäure 15—20 Minuten stehen gelassen, dann wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und nach weiteren 15 Minuten mit 0,5 n-Lauge gegen Phenolrot titriert. Bei der Analyse empfiehlt es sich, mit reinem Wasser unter Zusatz der genannten Mengen KCl, NaF und 0,5 n-Salzsäure einen Blindversuch auszuführen und diesen vom Hauptversuch in Abzug zu bringen. W. Dehio.

Eingehende Untersuchungen über das Reaktionsgleichgewicht beim Kationenaustausch von Permutiten durch R. W. Beling³⁾ ergaben folgendes. Die Einstellung des Gleichgewichts hängt, außer von den miteinander reagierenden Kationenkonzentrationen, noch von weiteren Faktoren ab. Insbesondere wird sie durch Temperaturerhöhung im Sinne einer Umtauschsteigerung beeinflusst. Die Ursache hierfür bildet die verstärkte Hydrolyse der einwirkenden Salzlösungen mit anschließender Beteiligung von Wasserstoff-Ionen am Umtausch, ferner ist sie auch auf eine weitergehende Hydrolyse der nach dem Eintausch anderer Kationen veränderten Permutite zurückzuführen.

Das Ionengleichgewicht kann weitgehend, bis zum restlosen Umtausch der in Frage kommenden Kationen, verschoben werden, wenn die Anionen der einwirkenden Salzlösungen mit den ausgetauschten Kationen unlösliche Verbindungen eingehen. So läßt sich aus Calciumpermutit sämtliches Calcium durch Ammoniumoxalatlösung, aus Bariumpermutit gegen Kaliumsulfatlösung das gesamte Barium austauschen.

Auf mathematischem Wege lassen sich die Umtauschgleichgewichtsreaktionen bisher nicht in befriedigendem Maße formulieren.

H. Brückner.

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 908 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 82, 217 (1930). — ³⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A 18, 292 (1930).

Eine acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in technischer Phosphorsäure, wäßrigen Auszügen von Superphosphaten und phosphorsauren Kalken, sowie in den Filtraten aus den Fällungen derselben hat L. N. Lobanow¹⁾ ausgearbeitet. Die Methode, welche bei technischer Phosphorsäure auf 5–6% genaue Werte gibt, die nur bei hohen Eisengehalten weniger genau sind, beruht auf der direkten Titration der Säure mit Lauge gegen α -Naphtholphthalein, wobei sich Dinatriumphosphat bildet, und auf nachheriger Rücktitration mit Säure gegen Methylorange, wobei das Diphosphat in Monophosphat übergeht. α -Naphtholphthalein hat eigentlich einen Umschlagspunkt beim p_H -Wert 8,6, titriert man jedoch bis zum höchsten Punkt der Blaufärbung, so wird ein p_H -Wert von 9,6 erreicht. Man verfährt bei der Titration der technischen Phosphorsäure in der Weise, daß man 10 ccm derselben in einem Wägegglas abwägt und in einen Meßkolben von 200–250 ccm überführt. Sollten sich beim Ausspülen Phosphate ausscheiden, so setzt man 8–10 Tropfen konz. Salzsäure zu. Man füllt auf und entnimmt mehrmals 20–25 ccm zur Titration. Zu jeder Lösung werden 15 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von α -Naphtholphthalein hinzugefügt. Dann titriert man den Inhalt des ersten Kolbens bis zum Umschlag nach Blau mit Lauge und gibt hierauf noch 0,5 ccm Lauge mehr zu. Dieser Kolben dient als Standard zum Vergleich der Farbenintensität. Die Lösung im zweiten Kolben titriert man gleichfalls mit Lauge bis zum Eintritt des Umschlages und setzt dann die Lauge tropfenweise weiter zu, wobei sich jedesmal beim Einfallen des Tropfens eine blaue Wolke an der Einfallstelle bildet, die dunkler als die Umgebung erscheint. Man titriert so lange, bis keine erhöhte Färbung an der Einfallstelle mehr auftritt und die Färbung ebenso intensiv wie im ersten Kolben erscheint, gibt dann 2 Tropfen Methylorange (0,1%ige Lösung) hinzu und titriert mit 0,1 n-Säure bis zum Eintritt des Umschlages. 1 ccm 0,1 n-Säure entspricht dabei 0,0071 g P_2O_5 . Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel, bei welcher a die ccm 0,1 n-Säure, k den Normalitätsfaktor und b die Einwaage bedeutet.

$$\% P_2O_5 = \frac{a \cdot k \cdot 0,0071 \cdot 100 \cdot 10}{b} = \frac{7,1 \cdot a \cdot k}{b}.$$

Man kann auch direkt 1 ccm der Säure in einem Erlenmeyerkolben abmessen, mit Wasser verdünnen und — wie oben beschrieben — titrieren.

Zur Bestimmung der Phosphorsäuren in wäßrigen Auszügen von Superphosphaten, denen man zur Verhütung der Hydrolyse nicht mehr als 10 ccm n-Salzsäure zufügt, entnimmt man bei Einwägen von 2,5 g den 10. bei solchen von phosphorsaurem Kalk den 5. Teil, bei Einwägen von 15–20 g und von Filtraten der Fällungen 50–100 ccm, setzt 1–2 ccm gesättigter Calciumchloridlösung, sowie 15 Tropfen α -Naphtholphthalein hinzu und titriert, wie oben beschrieben, mit Lauge. Dann wird auf je 50 ccm der Flüssigkeit 1 Tropfen Methylorange hinzugegeben und mit Säure bis zum Auftreten einer orangen Färbung auf dem hellgrünen

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 7, 598 (1934).

Untergrund der Flüssigkeit zurücktitriert. Die Titration ist richtig ausgeführt, wenn die orange Tönung nach Zugabe von 1–2 Tropfen 0,1 n-Lauge wieder verschwindet.

Berechnung:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot k \cdot w \cdot 0,061 \cdot 100}{2n} = 0,355 \frac{akw}{n},$$

wobei *a* die *ccm* Säure zur Rücktitration, *w* die Verdünnung, *n* die Einwage und *k* den Normalitätsfaktor bedeutet.

Zu bemerken wäre noch, daß zur Titration der wäßrigen Auszüge von Superphosphaten 0,1 n-Lauge, für solche der phosphorsauren Kalke und für Filtrate von Fällungen aber 2 n-Lauge zu verwenden ist. Der Arbeit ist ein ausführliches Tabellenmaterial über die ausgeführten Versuche und Analysen beigegeben.

W. Dehio.

Um bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten aus flottierten Apatiten die teure Citronensäure zu sparen, empfehlen G. S. Blacher und M. L. Tschepelzewski¹⁾ diese Größe rechnerisch zu ermitteln. Sie haben eine Arbeit veröffentlicht, in welcher sie an Hand von Untersuchungsergebnissen nachweisen, daß in diesen Superphosphaten die Summe der citratlöslichen Phosphorsäure im Mittel 0,53% der wasserlöslichen Phosphorsäure ausmacht.

Die citratlösliche Phosphorsäure besteht in Superphosphaten vorwiegend aus Phosphaten des Eisens und Aluminiums: da die ersteren aber in Superphosphaten aus flottierten Apatiten nur in ganz geringer Menge vorkommen, so handelt es sich hier vorwiegend um AlPO_4 . Blacher und Tschepelzewski beweisen an Hand ihrer Analysen, daß der Fehler bei einer rechnerischen Bestimmung nicht mehr als 0,2% ausmacht. Sie schlagen daher vor, die Probe einfach mit Wasser auszuziehen, bis alle Phosphorsäure gelöst ist, und dann zum Resultat noch 0,5% P_2O_5 hinzuzuzählen.

W. Dehio.

Stickstoff. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wäßriger Cyanwasserstofflösungen haben R. Cuthill und J. Jackson²⁾ nachgeprüft. Dabei ergab sich folgendes:

Die sonst bei der Ammoniakbestimmung übliche Destillationsmethode ergibt in Gegenwart von Cyaniden unbrauchbare Werte, da infolge der Hydrolyse der Cyanide Cyanwasserstoff ebenfalls überdestilliert wird. In Betracht kommen daher nur folgende Möglichkeiten.

a) Fällung der Cyanwasserstoffsäure als unlösliches Cyanid, Abfiltrieren des letzteren und Destillieren des Filtrates nach Zugabe von überschüssigem Alkali nach W. Bettel³⁾. Obwohl R. M. Wick⁴⁾ diese Methode als umständlich bezeichnet und ihre Genauigkeit ihn nicht befriedigt, wurden bei einer Nachprüfung dieser Methode unter Verwendung 0,1 m-Lösungen sehr gute Ergebnisse erhalten.

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 898 (1934). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 354 T (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrift. **38**, 794 (1899). —

⁴⁾ Bureau Standards Journ. Research Paper **7**, Nr. 384, 932 (1931).

b) Destillation mit Alkali unter vermindertem Druck. Einwandfreie Werte werden nach dieser Methode erhalten, wenn die Destillation bei einem Absolutdruck von 30 mm bei 30° durchgeführt und durch die schwach alkalisierte Lösung ein Luftstrom durchgesaugt wird.

c) Destillation aus alkalischer Lösung nach Bindung des Cyanwasserstoffs als Komplex-Ion nach R. M. Wick. Zu 25 ccm der 0,2 molaren Cyanwasserstofflösung gibt man 3–4 ccm 5 n-Natronlauge und genügend 0,4 n-Silbernitratlösung zwecks Bindung des Cyanwasserstoffs als Komplex-Ion zu. Dann wird mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und das Ammoniak durch Destillation abgetrieben. Wesentlich ist hierbei die Vermeidung eines Überschusses an Silbernitrat, da anderenfalls durch Zersetzung von AgCN Cyanwasserstoff zu Ammoniak reduziert wird und die Ergebnisse zu hoch ausfallen.

Beim Luftdurchsaugen durch eine alkalisierte, Ammoniak und Cyanwasserstoff enthaltende Lösung ist bei einer Luftgeschwindigkeit von 240 l/Stde. eine Versuchsdauer von mindestens 5 Stunden erforderlich, so daß diese Methode gegenüber den anderen eine unverhältnismäßig lange Zeitdauer beansprucht.

Bei vergleichenden Untersuchungen über die verschiedenen colorimetrischen Methoden der Nitratbestimmung in Böden und Pflanzen durch F. Alten und H. Weiland¹⁾ ergab sich folgendes.

Die Diphenylaminreaktion nach J. Tillmans und W. Sutthoff²⁾ ist nur bedingt und nur zur Bestimmung des ungefähren N_2O_5 -Gehaltes anwendbar, da die Farbtiefe und Haltbarkeit der Färbung von der Säurekonzentration, der Temperatur und der Dauer des Erwärms abhängig ist. Störend wirken ferner organische Substanzen sowie Wasserstoff-superoxyd, Nitrit- und Ferri-Ionen. Die Diphenylaminreaktion ermöglicht die annähernde Bestimmung von 1–2,5 mg N_2O_5 in 1000 ccm; da im allgemeinen jedoch höhere Konzentrationen vorliegen, wurde die Diphenylbenzidinreaktion nach G. W. Monier-Williams³⁾ infolge ihrer nahezu zehnfach verstärkten Empfindlichkeit nicht in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, ebenso nicht die von H. Sprengel⁴⁾, von A. Grandval und H. Lajoux⁵⁾ sowie von W. Autenrieth und A. Funk⁶⁾ angewendete Phenolsulfosäurereaktion, da sie nach übereinstimmenden Angaben dieser Autoren einwandfreie Werte erhalten läßt.

Die Brucinmethode ergibt nach der von W. Autenrieth und A. Funk mitgeteilten Arbeitsvorschrift ebenfalls nur annähernd richtige Werte, indem bei Vergleichsbestimmungen die Werte Schwankungen von $\pm 25\%$ unterliegen. Dies ist wenigstens z. T. darauf zurückzuführen, daß neben der Farbreaktion des Brucins mit Nitrat-Ionen eine Zersetzung des Brucins durch die Schwefelsäure, ebenfalls unter Gelbfärbung, eintritt. Ferner sind, entgegen den Angaben von W. Autenrieth und A. Funk,

¹⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A 32, 337 (1933). —

²⁾ Diese Ztschrft. 50, 473 (1911). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 88, 454 (1932).

— ⁴⁾ Diese Ztschrft. 3, 115 (1864). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. 25, 564 (1886). — ⁶⁾ Diese Ztschrft. 52, 137 (1913).

die Lösungen nicht beständig, so daß die Messung 2—4 Stunden nach der Reagenszugabe erfolgen muß.

Die von J. Blom und C. Treschow¹⁾ angegebene Nitratmethode wurde wie folgt abgeändert. Die zu untersuchende Lösung, die bis 10 mg N_2O_5 enthält und frei von Halogenen sowie von organischen Substanzen sein muß, wird nach schwachem Alkalisieren in einem 100—200 ccm fassenden Kölbchen zur Trockne verdampft. Man versetzt den Rückstand mit 0,2 ccm 1,3,4-Xylenol und 50 ccm kalter Schwefelsäure (5:3), verschließt den Kolben sofort mit einem Gummistopfen, schüttelt kräftig und erwärmt mindestens 4 Stunden, am besten über Nacht auf etwa 50°.

Nach dem Erkalten gießt man das Nitriergemisch in einen 750 ccm-Destillierkolben, spült das Kölbchen mit verdünnter Natronlauge und Wasser aus und vereinigt die Waschlösungen mit dem Nitriergemisch, das noch mit etwa 400 ccm Wasser verdünnt wird. Nunmehr destilliert man langsam in einen 250 ccm-Meßkolben, der mit 25 ccm n-Natronlauge beschickt ist. Wenn 200 ccm der Lösung überdestilliert sind, wird die Kühlung abgestellt, das Kühlrohr in das Destillat eingetaucht und weiterdestilliert, bis das Kühlwasser heiß geworden ist. Daraufhin läßt man das Destillat erkalten, filtriert es, falls notwendig, durch ein Faltenfilter und colorimetriert möglichst rasch.

An Stelle der Verdampfung der Nitratlösung zur Trockne kann man auch nach Zugabe des Xylenols das Nitriergemisch durch Zufügen von konz. Schwefelsäure auf eine Schwefelsäurekonzentration von 60—70% bringen. Infolge der erheblichen Flüchtigkeit des sich sofort bildenden Nitroxylanols muß das Kölbchen sehr schnell verschlossen werden.

Die Messung der Farbtiefe wird anschließend mit dem Leitzschen Universalcolorimeter für Absolutmessungen unter Verwendung des Filters 2 oder 3 mit den Schwerpunkten 450, bzw. 462 μ durchgeführt. Da die Ausbeute an Nitroxylanol starken Schwankungen unterliegt, bei einer Nitrierreihe aber konstant bleibt, muß für jede Reihe eine Nitrierung und Destillation einer Nitratlösung bekannten Gehalts vorgenommen werden. Bei der Vergleichscolorimetrie ist ferner zu beachten, daß nur dann brauchbare Ergebnisse erhalten werden, wenn die Konzentration der zu vergleichenden Lösungen das Verhältnis 1:2 nicht übersteigt. Bei Absolutmessungen genügt jeweils die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten einer Konzentration. Da Nitroxylanol ferner in alkalischer Lösung dem Beerschen Gesetz gehorcht, gilt $C_1:C_2 = k_1:k_2$.

Die Anwesenheit von Acetaten, Phosphaten, Oxalaten und von Alkohol ist auf das Meßergebnis ohne Einfluß. Störend wirken dagegen Halogene und organische Substanzen.

H. Brückner.

Zur Bestimmung der reinen Produkte in kleinen Mengen von Rohbenzol und seinen Fraktionen hat L. D. Glusman²⁾ eine Methode ausgearbeitet, da die sonst bekannten Methoden auf der Verwendung größerer Mengen aufgebaut sind. Nach seiner Arbeitsvorschrift gibt man zur

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **91**, 450 (1933). - ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 710 (1934).

vorbereitenden Destillation bis 180° 100—150 *ccm* in einen Kolben von 200—250 *ccm* und destilliert unter Verwendung eines Aufsatzes mit einer Kugel und einer Geschwindigkeit von 4 *ccm* in der Minute bis zu einer Temperatur von 180° ab. Bei Produkten, die bei niedrigeren Temperaturen übergehen oder schon einen Reinigungsprozeß durchgemacht haben, fallen diese erste Destillation und die folgende Reinigung fort. Das abgekühlte Destillat gibt man in einen Scheidetrichter und schüttelt es zuerst mit $\frac{1}{10}$ Vol. Natronlauge (D 1,1) aus. Nach dem Ablassen der Lauge setzt man dem Destillat in kleinen Portionen (um eine Erwärmung zu vermeiden) 7% seines Volumens konz. Schwefelsäure zu und schüttelt 15 Minuten lang. Nach Trennung der Schichten läßt man die Säure ab, wäscht mit 1 Vol. Wasser aus, nach dessen Entfernung man mit Natronlauge (D 1,1) neutralisiert und wieder mit Wasser wäscht. Beim Auswaschen mit Wasser und bei der Neutralisation ist der Scheidetrichter zur Vermeidung von Emulsionsbildung in horizontaler Stellung umzuschwenken. Das gereinigte und gewaschene Produkt wird genau abgemessen; hierauf gibt man es in einen Rundkolben von 250 *ccm* und destilliert es zur Zerlegung in Fraktionen unter Verwendung eines genauen Thermometers, das in $0,5^{\circ}$ eingeteilt ist, und eines Dreikugeldephlegmators nach Lebel-Henninger sowie eines Kühlers von 600 *cm* Länge und eines Kühlrohrs von 1 *cm* Durchmesser mit einer Geschwindigkeit von 1 *ccm* in 30 Sekunden. Als Vorlage benutzt man in $\frac{1}{10}$ *ccm* geteilte Büretten von 50 *ccm*. Bei dieser Destillation fängt man die Fraktionen von 1— 115° , von 115 — 141° und von 141 — 180° gesondert auf. Um die letzte Fraktion zu erhalten, setzt man dem Produkt 20 *ccm* hochsiedendes und mit Lauge und Schwefelsäure gut gereinigtes Anthracenöl zu. Nach beendigter Destillation bringt man die Destillate und den Kolbenrückstand auf die Ausgangstemperatur und mißt sie bei derselben nach, um den Destillationsverlust festzustellen der nicht mehr als 2% betragen soll. Die erhaltenen Fraktionen analysiert man in der Weise, daß man 30 *ccm* derselben mit der Bürette entnimmt und aus einem Normalkolben nach Wurtz (Fassungsvermögen 100 *ccm*, Durchmesser 63 *mm*, Länge des Halses 105 *mm*, Durchmesser 21 *mm*) und mit einem Normalkühler (Länge 600 *mm*, Durchmesser $10\frac{1}{2}$ *mm*) bei Anwendung eines geeichten Thermometers, welches in $0,1^{\circ}$ geteilt ist, destilliert. Die Destillationsgeschwindigkeit soll 1 Tropfen in der Sekunde betragen. Man fängt die Destillate wieder in Büretten auf, wobei man nur 50% (15 *ccm*) jeder Fraktion abdestilliert. Sollte weniger Material als 30 *ccm* jeder Fraktion zur Verfügung stehen, so kann man die erste Fraktion mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Toluol und die zweite mit einem solchen von Toluol und Xylol auf das gewünschte Volumen bringen. Aus Diagrammen, die man bei bekannten Mischungen erhält, lassen sich dann die Mengen von Benzol, Toluol, Xylol und Solventbenzol berechnen. Auch kann man für solche Zwecke hergestellte Diagramme¹⁾ benutzen, wobei aber die Temperatur nach dem jeweiligen Druck zu korrigieren ist.

W. Dehio.

¹⁾ 9. Americ. Chem. Handboock, Ausgabe 1929.

Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes roher und vergifteter Luft.

Von

Dr. phil. H. Cauer.

[Eingegangen am 31. August 1935.]

I.

Chemische Klimatologie (4^{*)}) und Hygienekontrolluntersuchungen erfordern die qualitative und quantitative Erfassung sowohl geringster Spuren wie auch höchster Konzentrationen chemischer Beimengungen der Luft.

Zur schnellen und einfachen Durchführung der Untersuchung müssen die Bestimmungsverfahren auch bei starken und rasch aufeinander folgenden Konzentrationsschwankungen des in Betracht kommenden Stoffes möglichst gleichartig in der Methodik sein. Hierfür scheinen ausgesprochene Spurenanalysen am besten geeignet. Denn abgesehen davon, daß man mit ihnen schon geringste Spuren feststellen kann, eignen sie sich in gleicher Weise für in Reihen hinter- oder nebeneinander anzustellende Schnellentnahmen bei konzentriert vorliegenden Beimengungen. Ihr Anwendungsgebiet erstreckt sich also weiter als das der normalen Analyse, die in ihrem Gebrauch zumeist von einer höheren Konzentration des zu untersuchenden Stoffes abhängt.

Zur Ausführung von Untersuchungen im Gelände abseits eines Laboratoriums ist es außerdem notwendig, daß die Bestimmung der verschiedensten chemischen Stoffe und ihrer Konzentration in gleichartiger Apparatur unter Austausch oder Hinzufügung des einen oder des anderen Teiles erfolgen kann. Eine solche Entnahmeapparatur für Spuren, bzw. Schnellanalysen wurde bei Untersuchungen über das Jod der Luft (2) entwickelt und ist seit Jahren im Gebrauch. Ihre Veröffentlichung (3) erfolgte in dieser Zeitschrift, desgleichen die Veröffentlichung der Nachprüfung von E. Quitmann (20). Eine Wiederholung der genauen Apparatebeschreibung erfolgt an dieser Stelle nicht. Alle apparativen Angaben beziehen sich auf die erstgenannte Veröffentlichung (3) und sind dort einzusehen.

^{*)} Die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Literaturzitate am Ende der Abhandlung, S. 415/416.

Es sei nun über den Versuch berichtet, einige geeignete Verfahren im oben angeführten Sinn zusammenzustellen. Betont muß werden, daß hierbei der Hauptwert auf die praktische Anwendbarkeit gelegt wurde. Ihre Benutzung zu rein theoretischen Untersuchungen¹⁾ ist nicht in allen Fällen möglich. Hierfür muß noch eine Reihe von wichtigen Fragen geklärt werden, deren Untersuchung zum Teil schon im Gang ist. Das Nitritbestimmungsverfahren ist noch unbefriedigend. Es kann in der Praxis auch bei biologischen und hygienischen Untersuchungen²⁾ zumeist durch die bedeutend einfacher durchzuführende Gesamtoxydationswertbestimmung ersetzt werden.

Die Gesamtoxydationswertbestimmung der Luft.

Nach den Angaben in der Literatur (26), (27) wurden oxydierende Gase bisher mit Hilfe von Ampullen oder ampullenartigen Einrichtungen bestimmt. Ozon oder Stickoxyde ließ man in eine luftleer gepumpte, mit einer bekannten Menge — neutraler oder schwach saurer — Kaliumjodidlösung beschickte große Ampulle einströmen. Nach Schließen und Umschütteln derselben wurde das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert und hieraus der Ozon- bzw. Stickstoffdioxidgehalt berechnet. Wollte man die Ampullen nicht mit Kaliumjodidlösung beschicken, so verdrängte man die Gase aus ihnen und ließ sie in möglichst langsamem Strom durch eine verhältnismäßig konzentrierte Kaliumjodidlösung perlen. Diese Verfahren konnten wegen der relativ großen Fehlergrenze nur bei konzentrierterem Vorliegen oxydierender Gase angewendet werden, keinesfalls aber für den Spurennachweis abseits eines Laboratoriums oder gar für Schnellanalysen.

Da für das neu zu schaffende Verfahren als Reaktionssubstanz eine in Wasser lösliche Verbindung gewählt werden sollte, die von möglichst vielen der in Betracht kommenden oxydierenden gasförmigen Stoffe oder Schwebestoffe augenblicklich oxydiert wird, mußte nach längeren vergeblichen Vorversuchen mit einer Reihe von Verbindungen gleichfalls zu Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung (p_H -Wert unter 2,8) gegriffen werden. Die älteren Verfahren wurden daher den Untersuchungen zugrunde gelegt; aus ihren Fehlerquellen, dem Entweichen von Jodperoxyden³⁾, bzw. des freigewordenen gasförmigen Jods, wurde für das vorliegende Verfahren der Hauptvorteil in apparativer Weise gezogen.

Durch den besonderen röhrenförmigen Bau der Waschflaschen⁴⁾ verwandelt sich während des Hindurchgehens des Luftstromes praktisch

¹⁾ Gedacht ist z. B. an die aufschlußreichen Arbeiten von D. Vorländer und W. Gohdes (28). — ²⁾ Gedacht ist an Arbeiten, wie sie K. B. Lehmann und Hasegawa (13) durchgeführt haben. — ³⁾ Nach G. Meißner (19), später auch nach C. F. Schönbein (24), besteht der nach dem Einleiten stark ozonisierter Luft in Kaliumjodidlösung entstehende weiße Dampf aus hyroskopischen Peroxyden. Von anderer Seite wird dies bestritten. —

⁴⁾ D. R. P. a.

die gesamte Beschickungsflüssigkeit in Schaum. Die Oberfläche der Flüssigkeit ist also außerordentlich vergrößert, wodurch nicht nur eine quantitative Oxydation stattfindet, sondern gleichzeitig alles oxydierte in Lösung befindliche oder komplex gebundene Jod vermittle des Luftstromes quantitativ herausgewaschen wird und nur das nichtoxydierte zur Bestimmung zurückbleibt. Siehe bei Genauigkeit des Nitritbestimmungsverfahrens unter 4, S. 389.

Durch die Konstruktion des Waschrohres ist außerdem das Volumen der Waschflüssigkeit auf wenige Kubikzentimeter herabgesetzt. Hierdurch kann die für die Bestimmung geringer Spuren oxydierender Stoffe zu große Menge Kaliumjodid der früheren Verfahren in ausreichender Weise vermindert werden.

Die Waschrohre bestehen zumeist aus Glas, sind durch einen Filtereinsatz unterteilt, am oberen Ende birnenförmig erweitert und besitzen unter dem Filter ein koaxiales Einlaßrohr mit einem leicht lösbar verbundenen Beschickungsgefäß. Das Einlaßrohr reicht bis annähernd auf den Boden des Beschickungsgefäßes.

Angewendet werden für die Kaliumjodidlösung die Waschrohre Typ 2, geeignet zur Beschickung mit 3—5 *cm* Waschflüssigkeit, Typ 3 für 10 *cm*, Typ 6 für 10—30 *cm*. Typ 2 hat eine lichte Weite des Waschraumes von 1,8 *cm*, Typ 6 eine solche von 2 *cm*, Typ 3 eine solche von 3 *cm*. Typ 2 und Typ 3 sind 45 *cm* hoch, Typ 6 ist 75 *cm* hoch. Typ 2 und 6 sind für eine Luftgeschwindigkeit von 100—200 *l* je Stunde, Typ 3 ist für 400 *l* je Stunde eingerichtet.

Die Filter der Rohre sind Schottische Frittfilter Nr. 3 oder gar Nr. 4, die nach L. Schulz (25) eine Porenweite von 20—30 μ , bzw. 5—10 μ haben.

Neben den Waschröhren werden für das nachzuschaltende Hlosvaysche Reagens (10) Mikrowaschflaschen für eine Beschickung von 1 *cm* und für eine solche von 2 *cm* angewendet, außerdem Waschrohr Typ 1 mit einer Höhe von 35 *cm* und einer lichten Weite des Waschraumes von 2 *cm*, geeignet für eine Beschickung von 3 *cm*. Sie sind dem Waschrohr nachgeschaltet durch Schliff oder Stopfen. Typ 1 besitzt in diesem Anwendungsfall ein Beschickungsgefäß mit nach unten gebogenem Eingangsstutzen mit Schliff, der in einen Gegenschliff auf der Birne des ersten Rohres paßt. Siehe Abb. 14 (S. 169 dieses Bandes).

Eine Anordnung der Waschgefäße für den Versuch siehe Abb. 14 (S. 169 dieses Bandes) Typ 6. Man beachte dort auch den Nebenhahn, der vor dem Anstellen und beim Abstellen der Saugpumpe geöffnet werden muß, damit die Flüssigkeit der Mikrowaschflaschen nicht in das Waschrohr zurücksteigt. Bei Nachschaltung von Typ 1 besteht diese Gefahr nicht. Es ist also kein Nebenhahn zwischengeschaltet.

Im übrigen wird als Luftentnahmeapparatur die erste Größenordnung, die leichtere Ausführung, benutzt, also eine Pfeiffersche Miniaturpumpe¹⁾ mit Universal-Antriebsmotor, Gasmesser von Strelow²⁾, die oben genannten Waschrohre und Miniaturwaschflaschen, Haltegestelle und Ölspritzgefäß zwischen Pumpe und Messer.

An Material sind weiterhin nötig: Eine kleine Hand- oder Elektrozentrifuge, etwa 20 Indikatorröhrchen in Form von Glühröhrchen mit unregelmäßigem oder abgeschrägtem Rand — größte Länge 85 mm, lichte Weite 8 mm —, etwa 20 Indikatorröhrchen — größte Länge 85 mm, lichte Weite 6 mm —, mehrere Pipetten in $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$ ccm eingeteilt, einige kleine Bechergläser, eine Spritzflasche.

An Chemikalien, bezw. Reagenzien sind notwendig: Eine wäßrige Kaliumjodidlösung mit 1000 γ Jodid-Ion je 1 ccm (1,3081 g je 1 l) zum Verdünnen in solche von 100 γ und 10 γ je 1 ccm, destilliertes nitritfreies Wasser, nitritfreie Schwefelsäure, die auch frei von anderen oxydierenden Substanzen ist, Chloroform, Natrium- oder Kaliumnitrit.

Ausführung.

Je nach der zu erwartenden Konzentration richtet sich die Ausführung nach Vorschrift I bei geringem Oxydationswert der Luft, nach Vorschrift II bei normalem Oxydationswert, nach Vorschrift III bei hohem Oxydationswert, etwa in vergiftetem Raum. Die Unterschiede der Vorschriften sind gering und, wenn nötig, leicht weiter modifizierbar.

Vorschrift I.

Bei geringem Oxydationswert der Luft wird das geeichte Beschickungsgefäß von Waschrohr Typ 2 (Schottisches Frittfilter Nr. 3 oder gar 4) mit 3 ccm 30 γ Jodid-Ion enthaltender wäßriger Kaliumjodidlösung beschickt. Der p_H -Wert muß unter 2,8 liegen, was durch die Zugabe von 0,005 ccm konzentrierter, nitritfreier Schwefelsäure³⁾ auf 1,0 ccm Lösung erreicht wird. Die Zugabe muß vorsichtig geschehen, damit nicht örtlich höhere Temperatur oder höhere Konzentration entsteht und Jod ausgeschieden wird. Die durch die Zugabe entstandene Volumenänderung ergibt nur einen geringen, innerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens liegenden Fehler. Die nachzuschaltenden drei Mikrowaschflaschen erhalten zusammen 3,0 ccm nitritfreies dest. Wasser und 0,3 ccm Griebßches (27), bezw. Ilosvaysches (10) Reagens, hergestellt nach den Angaben von F. P. und W. D. Treadwell (27).

Das Waschrohr wird nun im Haltegestell befestigt und das Beschickungsgefäß unten aufgezogen; die Mikrowaschflaschen werden oben zwischen

¹⁾ A. Pfeiffer, Wetzlar, [Fabrik f. wissenschaftl. Instrumente, durch welche die gesamte Apparatur zu beziehen ist. — ²⁾ Strelow, Berlin, A. E. G. — ³⁾ Steht keine ganz reine Schwefelsäure zur Verfügung, so stellt man den Oxydationswert der verwendeten Säure innerhalb der entsprechenden Zeit fest und zieht ihm vom Endergebnis ab.

Waschrohr und Ausgangshahn eingesetzt. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Nebenhahn, der durch ein T-Rohr mit Waschrohr und Mikrowaschflaschen in Verbindung steht, geöffnet ist. Anschließend wird der Ausgangshahn mit dem Saugstutzen der Pumpe durch Schlauch verbunden und der Auspuff der Pumpe mit einem Gasmesser. Danach wird der Zeigerstand des Messers gemerkt, der Nebenhahn am Haltegestell geschlossen und der Pumpenmotor angestellt. Die Luft wandert jetzt durch das Waschrohr, die Mikrowaschflaschen, die Pumpe und den Messer.

In etwa 1 Stunde werden nun durch die hintereinander geschalteten Waschgefäße etwa 100 l Luft hindurchgesaugt. Sollte das Ilosvaysche Reagens eine deutliche Rosafärbung zeigen, so unterbricht man die Entnahme früher. Es sind mehr Nitrite in der Luft als erwartet. Im allgemeinen tritt nur eine schwache Rosafärbung ein, was aber wegen des Ozons nicht dazu führen darf, viel mehr als 200 l Luft auszuwaschen.

Nach der Luftentnahme wird das Waschrohr von den Mikrowaschflaschen gelöst, die Kaliumjodidlösung in das Beschickungsgefäß zurückgesaugt oder geblasen, an der Eichmarke geprüft, ob Wasser verdunstet ist, und dieses unter Durch- und Nachspülen des Waschrohres ersetzt. Danach pipettiert man eine Probe¹⁾ von 0,3 ccm der Lösung mit einer auf $\frac{1}{100}$ ccm geeichten Pipette in ein Indikatorröhrchen von 85 mm Länge und 6 mm lichter Weite hinein und gibt 0,02 ccm Chloroform aus einer auf $\frac{1}{1000}$ ccm geeichten Pipette und etwa 0,05 ccm ungefähr 3 n-Schwefelsäure mit einer Spur frisch hinzugefügtem Natriumnitrit zu. Diese Nitritschwefelsäure muß schwach nach nitrosen Gasen riechen. Hiernach wird das Röhrchen am oberen Ende zwischen Daumen, Zeige- und Mittelfinger der linken Hand genommen und durch Schlagen mit den Fingern der rechten Hand auf das untere Ende 100mal kräftig geschneilt. Chloroform und Wasser müssen hierbei eine Emulsion bilden. Danach wird das Röhrchen sofort in einer kleinen Handzentrifuge zentrifugiert, damit das Chloroform unten zu einem klaren Tröpfchen zusammenläuft. Es ist darauf zu achten, daß die Indikatorenröhrchen genügend geschneilt werden, sonst fällt die Farbintensität zu schwach aus, daß die zu vergleichenden Chloroformtröpfchen gleich groß sind — kleine Tröpfchen täuschen durch stärkere Intensität der Farbe zu viel Jod vor —, daß die Lösungen in den Röhrchen dasselbe Volumen besitzen, und daß das Glas der Röhrchen den gleichen Farbton hat.

Aus einer wäßrigen Kaliumjodidstandardlösung von 10000 γ (10 mg) Jod je Liter werden nun 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 ccm, bzw. weitere Zwischenstufen in gleiche Indikatorröhrchen wie die entnommenen Proben pipettiert, auf 0,3 ccm mit dest. Wasser aufgefüllt und in gleicher Weise

¹⁾ Wie bei dem Jodbestimmungsverfahren von Th. v. Fellenberg.

wie die Proben behandelt. In diesen Röhren mit Standardlösung zeigen die Chloroformtröpfchen nun Farbintensitäten von 0,5 γ , 1 γ , 2 γ , 3 γ . Aus dem Vergleich der Farbintensität dieser Chloroformtröpfchen mit derjenigen der Probe kann das restliche als Jodid-Ion vorliegende Jod in der Probe, bezw. in der ganzen Beschickungsflüssigkeit festgestellt werden. Lagen z. B. keine oxydierenden Substanzen in der Luft vor, so besitzt das Chloroformtröpfchen in der Probe eine Farbintensität von 3 γ . Von der Beschickungsflüssigkeit können naturgemäß zehn Probeuntersuchungen gemacht werden, die miteinander übereinstimmen müssen. Praktisch führt man jedoch nur zwei aus. Sollten die Werte nicht übereinstimmen, so zieht man nicht das Mittel, sondern führt eine dritte Bestimmung aus.

Man vergleicht am besten gegen einen weißen, leicht grüngelben Hintergrund, nicht in der grellen Sonne, aber bei Tageslicht oder bei einer stärkeren Tageslichtbirne. Ein Colorimeter zu benutzen ist zu umständlich. Einige Übung genügt vollkommen, um 0,25 γ noch zu erkennen, bezw. zu unterscheiden und auf 0,1 γ zu schätzen.

Die Berechnung des Gesamtoxydationswertes erfolgt am besten auf V_{cbm}^1 gleich dem Jodverlust einer schwefelsauren Kaliumjodidlösung durch das Hindurchleiten und Auswaschen von 1 Raummeter Luft. Ein Berechnen auf Ozon, Stickoxyde oder ein anderes oxydierendes Gas oder einen oxydierenden Schwebestoff wäre fast stets falsch und entspräche nicht dem Sinn des Verfahrens. Die praktische Durchführung einer Berechnung siehe weiter unten. Der durch die Rosafärbung angezeigte Verlust an wirkungslos durch die Kaliumjodidlösung gegangenem Nitrit wird nicht in Rechnung gesetzt, da er zumeist in die Fehlergrenze fällt. Siehe weiteres darüber bei Genauigkeit des Nitritbestimmungsverfahrens unter 11 (S. 392).

Vorschrift II.

Bei der Bestimmung des normalen Oxydationswertes der rohen Luft bleibt alles außer den nachfolgenden Änderungen wie bei Vorschrift I. So wird das geeichte Beschickungsgefäß von Waschrohr Typ 2 — (gegebenenfalls Typ 3, falls größere Luftmengen rascher untersucht werden sollen) — mit 5 *ccm* 25 γ , bezw. 10 *ccm* 50 γ Jodid-Ion enthaltender Kaliumjodidlösung (p_H unter 2,8) beschickt.

Nach der Entnahme pipettiert man eine Probe von 1 *ccm* der Lösung mit einer auf $\frac{1}{100}$ *ccm* geeichten Pipette in ein Indikatorröhrchen von 85 *mm* Länge und 8 *mm* lichter Weite, läßt 0,05 *ccm* Chloroform aus einer auf $\frac{1}{1000}$ *ccm* geeichten Pipette zulaufen und etwa ebensoviel 3 n-Schwefelsäure mit einer Spur frisch hinzugefügtem Natriumnitrit. Ausschütteln und Zentrifugieren nach Vorschrift I. Anschließend

¹⁾ $V = \text{Verlust}$.

werden nun aus einer Kaliumjodidstandardlösung von 10000 γ (10 mg) Jod je Liter 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 *ccm*, bezw. noch weitere Zwischenstufen in gleiche Indikatorenröhrchen pipettiert, auf 1,0 *ccm* mit dest. Wasser aufgefüllt und in gleicher Weise wie die entnommene Probe behandelt. In diesen Röhrchen mit Standardlösungen zeigen die Chloroformtröpfchen nun Farbtintensitäten von 1 γ , 2 γ , 3 γ , 4 γ , 5 γ . Aus dem Vergleich der Farbtintensität dieser Chloroformtröpfchen mit derjenigen der Probe der Beschickungsflüssigkeit kann das restliche als Jodid-Ion vorliegende Jod in der Probe, bezw. in der ganzen Beschickungsflüssigkeit festgestellt werden. Lagen z. B. keine oxydierenden Substanzen in der Luft vor, so besitzt das Chloroformtröpfchen in der Probe eine Farbtintensität von 5 γ .

Vorschrift III.

Bei hohem Oxydationswert, z. B. in Röntgenzimmern, Gasräumen und in vergiftetem Gelände, wird das Waschgefäß Typ 2 durch ein gleichartiges größeres, Typ 6, ausgetauscht, in dem sich beim Auswaschen eine Schaumsäule von etwa 45 *cm* Höhe bilden kann. Die Beschickungsmenge des Ilosvayschen Reagenses bleibt dieselbe wie bei Vorschrift I. Statt der Mikrowaschflaschen schaltet man jedoch Waschrohr Typ 1 oder Mikrowaschflaschen doppelter Größe nach. Siehe oben. Das Beschickungsgefäß des Waschrohres Typ 6 wird beschickt mit 10—30 *ccm* schwefelsaurer Kaliumjodidlösung (Schwefelsäure-Konzentrationsangabe siehe Vorschrift I), enthaltend 1000—3000 γ Jodid-Ion, hergestellt durch Verdünnen aus der vorne genannten Standardlösung mit 1000 γ Jodid-Ion in 1 *ccm*. Die Luftentnahme erfolgt wie bei Vorschrift I. Allerdings werden nur 10—50 *l* Luft in 2—15 Minuten hindurchgesaugt. Je höher der zu erwartende Oxydationswert, desto kürzer kann man die Entnahmezeit wählen oder um so höher den Jodidgehalt der Beschickungsflüssigkeit ansetzen. Will man schon in Bruchteilen einer Minute eine quantitative Bestimmung ausführen, so läßt man den Kaliumjodidgehalt naturgemäß verhältnismäßig gering. Es empfiehlt sich in diesen Fällen, Waschgefäß Typ 3 zu verwenden, da der Durchmesser desselben ein größerer ist, die Luft also geringeren Widerstand findet. Auch benutzt man dann an Stelle der Mikrowaschflaschen zum Nachschalten Typ 1, in Ausnahmefällen sogar Typ 3 mit einem Beschickungsgefäß, das einen nach unten gebogenen Eingangsstutzen mit Schliff besitzt. Siehe oben. Der Durchgang durch die Röhre Typ 3 ist je Stunde bis 400 *l*, je Minute 6,6 *l*, je Sekunde 110 *ccm*, was bei konzentriertem Vorliegen oxydierender Stoffe für eine Schnellanalyse durchaus genügt. Bei Rotfärbung — nicht Rosafärbung — des Warnindikators in dem zweiten Waschrohr wird die Entnahme sofort abgebrochen.

Zum Herauswaschen oxydierten, aber noch nicht hinweggeführten Jodes läßt man nach der Entnahme noch 50—70 *l* rohe Luft durch die

Beschickungsflüssigkeit hindurchgehen. Ein Fehler von praktischer Bedeutung kann wegen des sehr viel geringeren Oxydationswertes der Luft hierdurch nicht entstehen. Die Bestimmung des restlichen Jodes erfolgt je nach besserer Eignung in den Indikatorröhrchen mit größerer oder kleinerer lichter Weite nach der Vorschrift I oder II.

Für Dauer- oder Reihenuntersuchungen verhältnismäßig konzentriert vorliegender Beimengungen der Luft wird das Beschickungsgefäß der verschiedenen Typen so gestaltet, daß es unmittelbar in die Zentrifuge paßt. Es braucht daher nur eine entsprechende Menge Chloroform und Nitritschwefelsäure zugegeben und das Beschickungsgefäß weiter wie ein Indikatorröhrchen behandelt zu werden. Man kann so von einer Luftentnahme zwar nur eine Untersuchung machen, aber auf eine Pipette verzichten und das Ergebnis noch schneller erzielen, d. h. statt in 5 Minuten schon in 2—3 Minuten nach der Entnahme.

Zum Gebrauch im Gelände kann man die gefärbten Chloroformtröpfchen durch entsprechend große und violett gefärbte kleine Glasperlen ersetzen, die in Indikatorröhrchen eingeschmolzen sind.

Genauigkeit des Verfahrens.

Die Genauigkeit des Verfahrens kann selbstverständlich nur eine relative sein, denn eine andere Beschickungsflüssigkeit, an Stelle von Kaliumjodidlösung angewendet, ergäbe einen völlig anderen Oxydationswert. Das Wesentliche ist, daß jeder einzelne Stoff seine Oxydationswirkung quantitativ auf das Kaliumjodid ausübt.

Betrachten wir nun die wichtigsten der als oxydierende Beimengungen der Rohluft anzunehmenden chemischen Verbindungen, wie die Nitrite, das Ozon und das Wasserstoffsuperoxyd, so schreiben uns die Nitrite die Anwendung einer sauren Kaliumjodidlösung vor. In neutraler, bezw. alkalischer Lösung wird durch sie kein Jod freigemacht. Siehe weiter unten bei der Besprechung des Nitritbestimmungsverfahrens. Ozon dagegen soll nach B. C. Brodie (1), R. Ladenburg und R. Quasig (12) in saurer Lösung nicht quantitativ nach folgender Formel reagieren:



Das heißt, von einem Molekül Ozon, als O_3 angenommen, sollen nicht 2 Jod freigemacht werden, sondern bis zu 50% mehr. Nach den Arbeiten von R. Luther und J. K. H. Inglis (17) scheint dies in merkbarer Menge jedoch nur in bedeutend konzentrierteren Kaliumjodidlösungen vor sich zu gehen. Siehe bei Genauigkeit des Ozonbestimmungsverfahrens unter 9 (S. 399). Jedenfalls konnte bei den praktisch zur Anwendung kommenden Kaliumjodidlösungen bei vorliegenden Versuchen bisher keine wesentliche Erhöhung festgestellt werden. Siehe Tab. II (S. 408) Nr. 4 im Vergleich mit Nr. 2 und 3 und weiterhin Nr. 8 im

Vergleich mit Nr. 6 und 7. Die Ausführung der Ozonbestimmung siehe weiter unten. Der V-Wert der Ozonbestimmung in der Klimakammer Nr. 2, addiert zu dem V-Wert der gleichzeitig vorhandenen Stickoxyde, stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem V-Wert der Gesamt oxydationswertbestimmung überein. Dasselbe siehe bei dem zweiten Vergleich. Weiterhin hat sich gezeigt, daß Kaliumjodidlösung, mit konzentrierter nitritfreier Schwefelsäure versetzt, selbst nach Tagen keine Jodausscheidung ergibt, wenn ozonisierte Luft ferngehalten wird, was auch Th. W. Richards und A. W. Rowe (22) beobachtet haben. Bei der geringsten Verunreinigung der Schwefelsäure jedoch mit oxydierenden Substanzen, vielleicht auch nur mit Katalysatoren, bzw. Pseudokatalysatoren, wie Eisen und Mangan, tritt eine Jodausscheidung bald ein. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Frage konnten aus zeitlichen und technischen Gründen nicht fertiggestellt werden, sind jedoch vorgesehen. Auf jeden Fall muß die Schwefelsäure vor dem Gebrauch auf ihre Oxydationswirkung auf Jodid-Ion geprüft werden, bevor sie angewendet wird. Hierfür füllt man ein Reagensglas bis zur Hälfte mit der angewendeten Kaliumjodidlösung, gibt die entsprechende Menge Schwefelsäure langsam hinzu, verkorkt das Gefäß und läßt es 24 Stunden stehen. Tritt keine Jodausscheidung ein, so ist die Säure brauchbar. Das Einfüllen in das Reagensglas geschieht am besten in einem gut gelüfteten feuchten Raum. Ist es nicht möglich, eine reine Schwefelsäure zu erhalten, so verwendet man eine möglichst wenig oxydierende, stellt fest, wieviel Jod in der der Entnahme entsprechenden Zeit frei wird, und zieht dieses ab.

Um außerdem möglichst gleiche Versuchsbedingungen zu schaffen, schien es richtig, den p_H -Wert der Beschickungsflüssigkeit annähernd festzulegen, und zwar der Stickoxyde wegen möglichst tief. Gleichzeitig mußte aber auch darauf geachtet werden, die Schwefelsäurekonzentration hoch genug zu wählen, damit durch die zurückbleibenden Kalium-Ionen keine wesentliche Herabminderung des p_H -Wertes eintritt.

Es wurde daher die Konzentration von 0.5 *ccm* konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm* Kaliumjodidlösung, bzw. von 0.005 *ccm* auf 1 *ccm* Lösung gewählt. Hierdurch wird eine etwa 0,1 n-Schwefelsäure hergestellt, die eine Dissoziation von 60% besitzt, also einen für Schwefelsäure hohen Säuregrad, der bei Temperatur-, bzw. geringen Konzentrationsänderungen praktisch nur unwesentlich schwankt. Gleichzeitig hat diese Schwefelsäure eine genügende Konzentration, um die überschüssigen Kalium-Ionen zu binden, keine alkalische oder neutrale Reaktion eintreten zu lassen, ja noch nicht einmal eine wesentliche Steigerung des p_H -Wertes über 2.8. Die Zugabe einer geringeren Menge Schwefelsäure empfiehlt sich nicht, da zu einer weiteren wesentlichen Steigerung des Säuregrades eine Verdünnung gewählt werden müßte, die bei

verhältnismäßig konzentrierten Kaliumjodidlösungen und starker Oxydationswirkung des hindurchgeleiteten Gases die quantitative Bindung des Kalium-Iones nicht gewährleistet.

Das Wasserstoffsuperoxyd soll nach verschiedenen Angaben in der Literatur bei dem Hindurchleiten von Ozon durch angesäuertes Wasser entstehen können, womit auch die von B. C. Brodie unter anderen gefundenen höheren Ozonwerte bei der Anwendung saurer Kaliumjodidlösungen erklärt werden. Mehrere Versuche, mittels Hindurchleitens ozonhaltiger Luft durch schwefelsaure Titansulfatlösung eine Gelbfärbung zu erzeugen, schlugen stets fehl. Bekanntlich ist diese Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd sehr empfindlich. Sie soll nach folgender Formel vor sich gehen,



wobei die Zusammensetzung der ihre Lösung gelb bis orange färbenden Pertitansäure, die sich von dem Titantrioxyd TiO_3 (sechswertigen Titans) ableitet, noch nicht völlig geklärt ist. Wie aus Tab. I ersichtlich, wurden sowohl große Mengen Luft verhältnismäßig rasch, als auch geringe Mengen langsam durch die Lösung gesaugt. Die konzentriert vorliegenden Mengen Ozon, etwa 6 mg in 1 cbm, wurden einmal durch einen Siemens-Ozonisator erzeugt, das andere Mal durch eine Quarzlampe. Die weiteren Analysen betreffen rohe Luft mit normalem Ozonwert, d. h. 10–100 γ Ozon in 1 cbm.

Tabelle I.

Versuche über das Entstehen von Wasserstoffsuperoxyd beim Hindurchleiten ozonhaltiger Luft durch schwefelsaure Titansulfatlösung.

Luft in cbm	Zeit in Std.	Gelb- färbung mit TiO_3	Bemerkungen
2,0	10	—	Die Entnahme erfolgte in einem Raum von 10 cbm. Ein Siemens-Tischozonisator war in Betrieb. Starker Ozongeruch.
3,0	10	—	Die Entnahme erfolgte in einem Raum von 10 cbm. Eine Heraeus-Quarzlampe war in Betrieb. Starker Ozongeruch.
0,85	11	—	Im Hochgebirge. Entnahme von Rohluft. Kein Ozongeruch.
3,0	10	—	Im Hochgebirge. Entnahme von Rohluft. Kein Ozongeruch.
2,0	10	—	Im Hochgebirge. Entnahme von Rohluft. Kein Ozongeruch.
50,0	10	—	Im Flachland. Entnahme von Rohluft. Kein Ozongeruch.
55,0	11	—	Im Flachland. Entnahme von Rohluft. Kein Ozongeruch.

Daraus, daß Wasserstoffsuperoxyd bei den bisherigen etwa 30 Rohluftuntersuchungen nicht nachzuweisen war, kann durchaus noch nicht geschlossen werden, daß überhaupt keines in der Atmosphäre vorliegt. Aber es scheint normalerweise keine all zu große Rolle zu spielen und vor allem nicht aus einer Lösung des Ozons in den Wassertröpfchen der Atmosphäre entstehen zu können.

Da aber immerhin noch mit dem Vorliegen von Wasserstoffsuperoxyd gerechnet werden muß, so ist bei dem Verfahren darauf Rücksicht zu nehmen. Dies geschieht zunächst dadurch, daß das Frittfilter für die Waschgefäße mit einer Porenenge [Nr. 3 oder gar 4¹⁾] gewählt wird, die das Hindurchgehen der Schwebestoffe verhindert, bezw. sie zwingt, an die Wände der Poren zu stoßen und sich anschließend in der darüber stehenden Beschickungsflüssigkeit zu lösen. Weiterhin muß wiederum wie bei den Stickoxyden die Kaliumjodidlösung stark sauer sein. Denn in neutraler Lösung ist bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von unterjodiger Säure zu Jodwasserstoffsäure durch Wasserstoffsuperoxyd



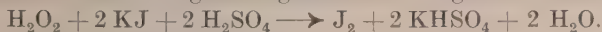
größer als die Oxydation von Jodwasserstoffsäure zu Jodsauerstoffsäuren



In sauren Lösungen verläuft dieser Vorgang jedoch umgekehrt und beim Einhalten eines höheren Säuregrades ist die Oxydation des Jod-Ions zu freiem Jod quantitativ. Nach C. T. Kingzett (11) wird daher bekanntlich die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit schwefelsaurer Kaliumjodidlösung und Titrieren des ausgeschiedenen Jodes mit Natriumthiosulfat vorgenommen. Bei der Oxydation bildet sich unterjodige — und dann Jodsäure, die in bekannter Weise auf überschüssigen Jodwasserstoff einwirkt.



Die Oxydation läuft im ganzen gesehen auf folgende Formel hinaus:



Ein Wasserstoffsuperoxyd macht also 2 Jod frei.

Liegen andere, normalerweise in der Luft nicht vorkommende oxydierende Gase oder Schwebestoffe (Gifte) vor, so ist das Verfahren naturgemäß in dieser Form nur anwendbar, wenn diese Stoffe Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung oxydieren. Inwieweit sie eine Abänderung des Verfahrens verlangen, wird in schon begonnenen weiteren Untersuchungen geklärt werden. Die Salpetersäure jedenfalls wird, soweit sie als solche bestehen bleibt, und nicht im Sinne der Gleichung



¹⁾ Nach L. Schulz (25) hat das Schottische Frittfilter Nr. 3 eine Porenweite von 20–30 μ , Nr. 4 eine solche von 5–10 μ .

zerfällt, mit diesem Verfahren nicht erfaßt. Das Chlor dagegen oxydiert Jodid-Ion in wäßriger Lösung quantitativ. Bei der Entnahme muß allerdings darauf geachtet werden, daß der Luftstrom nicht zu schnell durch die Lösung gesaugt wird, da Chlor beim konzentrierteren Vorliegen leicht durchschlägt.

Die praktische Nachprüfung des Verfahrens auf das etwaige wirkungslose Hindurchgehen eines der oxydierenden Stoffe wird durch das Hintereinanderschalten zweier Waschrohre und durch Beschicken des zweiten Waschrohres mit gleicher Kaliumjodidlösung wie in der ersten untersucht. Die Luft wird nun wie bei einem normalen Versuch durch die beiden hintereinandergeschalteten Rohre gesaugt. Nach der Luftentnahme sind allein durch das zweite Gefäß, beim Vorliegen eines normalen Oxydationswertes, noch etwa 20 l Rohluft hindurchzusaugen. Beim Vorliegen eines hohen Oxydationswertes sind sowohl durch das erste als auch durch das zweite Waschrohr allein je noch etwa 60—70 l Rohluft zu saugen. Hierdurch wird sowohl das in dem ersten Waschrohr freigewordene wie auch das in die Beschickungsflüssigkeit des zweiten Waschrohres gewanderte Jod quantitativ herausgewaschen. Siehe darüber auch bei den Nitritbestimmungsverfahren unter Genauigkeit des Verfahrens bei Punkt 4 (S. 389). Zur Prüfung schüttelt man nach Vorschrift I eine entsprechende Menge der Beschickungsflüssigkeit der Waschrohre mit Chloroform, zunächst ohne Hinzufügung von Natriumnitrit. Bekommt das Chloroformtröpfchen eine Färbung, so ist das freie Jod noch nicht quantitativ herausgewaschen. Es muß weitere Rohluft durch die Lösung gesaugt werden. Tritt keine Färbung des Chloroformtröpfchens ein, so gibt man Natriumnitrit zu, schüttelt und zentrifugiert erneut. Die Farbe der Probe des zweiten Waschrohres darf nun keinen Verlust anzeigen, bezw. nur den der Rohluft. Diese Nachprüfung ist brauchbar beim Vorliegen von keinem oder wenig Nitrit. Ist jedoch viel Nitrit in der Luft und ein Hindurchgehen durch das erste Rohr infolgedessen zu befürchten [siehe bei Genauigkeit des Nitritbestimmungsverfahrens unter 11 (S. 392)], so ist diese Nachprüfung in der Form durchzuführen, daß wie beim normalen Verfahren Ilosvaysches Reagens als Warnindikator im zweiten Waschrohr nachgeschaltet wird. Über den bei der Färbung eintretenden Verlust siehe wiederum unter 11. bei Genauigkeit des Nitritbestimmungsverfahrens. Ebenso siehe dort unter 12 (S. 393). über die Genauigkeit des colorimetrischen Vergleiches der Chloroformtropfen, der etwa 10% Fehlergrenze in sich schließt.

Folgende Beispiele sollen praktische Anwendung, Berechnung und Nachprüfung zeigen.

1. Aus einer Klimakammer von etwa 10 cbm Raum, in der eine Quarzlampe etwas länger als 1 Stunde in Betrieb war, wurde in 30 Sekunden 1 l Luft durch zwei hintereinandergeschaltete Waschrohre Typ 3

gesaugt. Das erste dem Luftstrom entgegengerichtete Rohr war mit 10 ccm 200 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Kaliumjodidlösung (p_H -Wert unter 2,8) beschickt. Das zweite Rohr war mit Ilosvayschem Reagens versehen. Dies zeigte gerade eine deutliche Rosafärbung beim Abstellen. Nach der Entnahme wurden noch 60 l Rohluft durch die Beschickungsflüssigkeit des ersten Rohres gesaugt. Das hierbei frisch nachgeschaltete Ilosvaysche Reagens zeigte nur eine schwache, kaum wahrnehmbare Rosafärbung. Der colorimetrische Vergleich der aus dem ersten Rohr entnommenen Probe ergab:

$$\begin{aligned} R^1) &= 1,5 \gamma / 0,1 \text{ ccm} \\ R &= 150,0 \gamma / 10,0 \text{ ccm} \\ V/l &= 50,0 \gamma \\ V/cbm &= 50000,0 \gamma = 50 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Das bedeutet, in 0,1 ccm Beschickungsflüssigkeit wurde nach der Auswaschung noch ein Rest (R) von 1,5 γ Jod als Jodid-Ion festgestellt, in 10 ccm also 150 γ . Der Verlust (V) bei 1 l war 50 γ , bei 1 Raummeter entspricht dies 50000 γ gleich dem Gesamtoxydationswert der Luft.

2. Aus derselben Klimakammer wurden kurz nach der Inbetriebsetzung der Quarzlampe 45,5 l Luft in 35 Minuten durch 30 ccm 1000 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Kaliumjodidlösung (p_H -Wert unter 2,8) gesaugt. Als Waschgefäß diente Typ 6. Das Ilosvaysche Reagens zeigte in dem nachgeschalteten Waschgefäß, Typ 1, beim Abstellen gerade eine deutliche Rosafärbung. Nach der Entnahme wurden noch 60 l Rohluft durch die Beschickungsflüssigkeit des ersten Rohres gesaugt. Der colorimetrische Vergleich der aus dem ersten Rohr entnommenen Probe ergab

$$\begin{aligned} R &= 9,0 \gamma / 0,3 \text{ ccm} \\ R &= 900,0 \gamma / 30,0 \text{ ccm} \\ V/45,5 \text{ l} &= 100,0 \gamma \\ V/10 \text{ l} &= 21,978 \gamma \\ V/cbm &= 2197,8 \gamma = 2,1978 \text{ mg.} \end{aligned}$$

3. Im Freien wurden 400 l Rohluft in 150 Minuten unmittelbar durch 30 ccm, 60 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Kaliumjodidlösung (p_H -Wert unter 2,8) gesaugt. Als erstes Waschgefäß diente Typ 6. Da durch einen Parallelversuch festgestellt worden war, daß keine merkbar Mengen Stickoxyde vorlagen, war das zweite Waschgefäß Typ 1, statt mit Ilosvayschem Reagens mit 3 ccm, 10 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Kaliumjodidlösung beschickt. Durch dieses zweite Waschgefäß wurden nach dem Versuch noch 3 l Rohluft gesaugt. Der colorimetrische Vergleich ergab:

¹⁾ R = Rest.

Erstes Waschrohr $R = 1 \gamma/1 \text{ ccm}$

$R = 30 \gamma/30 \text{ „}$

$V/400 \text{ l} = 30 \gamma$

$V/cbm = 75 \gamma$

Zweites Waschrohr $R = 1 \gamma/0,3 \text{ ccm}$

$R = 10 \gamma/3,0 \text{ „}$

$V/400 \text{ l} = 0,0 \gamma$

$V/cbm = 0,0 \gamma$

Aus diesem Versuch ist deutlich zu erkennen, daß in dem zweiten Waschgefäß keine oxydierenden Stoffe der Luft mehr zur Auswirkung kamen. Das Waschgefäß Typ 6 genügte also bei einem Durchgang von 160 l je Stunde für einen quantitativen Versuch.

(Teil II folgt im nächsten Heft auf S. 385.)

Über die Anwendung der „künstlichen Höhensonne-Original Hanau“ in der qualitativen Analyse.

I. Photo-Analyse in der Pyridin- und Indolreihe.

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, technische Mikroskopie
und Mykologie an der Deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.

(Vorstand: Prof. Dr. O. Richter.)

Von

Hans Freytag.

[Eingegangen am 23. September 1935.]

Die Anwendung der Quarzlampe nur zur Lumineszenzanalyse ist zweifellos einseitig und daher unbefriedigend, um so mehr, als man doch gegenwärtig bemüht ist, Laboratoriumsapparate tunlichst erschöpfend auszunützen. Eine solche naheliegende Ausnützung der gegebenen Höhensonne besteht natürlich darin, daß man die direkte (unfiltrierte) UV-Strahlung zur Ausführung solcher Photoreaktionen heranzieht, die geeignet sind, einen der Reaktionsteilnehmer in möglichst eindeutiger Weise zu charakterisieren.

Über die analytische Eignung einer Photoreaktion entscheidet selbstverständlich vor allem die Tatsache, ob das Photoprodukt des nachzuweisenden Körpers eine besondere Färbung (und gegebenenfalls auch Fluorescenz) oder die Fähigkeit besitzt, im Augenblick der Entstehung, bzw. nachträglich mit verschiedenen Substanzen unter Bildung gefärbter (und gegebenenfalls bestimmt fluorescierender) Verbindungen zu reagieren. Ferner ist die rasche Bildung der Photoprodukte wesentlich und natürlich müssen auch alle die Bedingungen erfüllt sein, die man von den sonst üblichen Nachweisreaktionen bezüglich der Empfindlichkeit verlangt.

Zur qualitativen Bestimmung muß wohl als Ausführungsform die der Tüpfelreaktionen gewählt werden. Dies hat in diesen speziellen Fällen einen besonderen Vorteil, nämlich den, daß der nachzuweisende Stoff auf dem Tüpfelpapier der UV-Strahlen-Wirkung auf verhältnismäßig großer Oberfläche ausgesetzt wird, es können also praktisch Energieverluste durch Absorption (wie dies bei Bestrahlung von Lösungen häufig zutrifft) nicht eintreten. Da ferner in der Mehrzahl der Fälle die Photoreaktionen als durch UV-Strahlen bewirkte Oxydationen charakterisiert erscheinen oder bei diesen auch die Luftfeuchtigkeit eine wichtige Rolle spielt, so ist die UV-Bestrahlung auf großer Oberfläche ebenfalls zweckmäßig.

Meines Erachtens dürften insbesondere organische Verbindungen photoanalytisch nachweisbar sein. Um brauchbare Methoden auszuarbeiten, ist es notwendig, einerseits die einschlägige Literatur nach photoanalytisch verwertbaren Reaktionen durchzusehen und andererseits durch systematisches Studium solche aufzufinden. Ich betone dies deshalb, weil bisher die photochemische Forschung diese Zielsetzung fast gänzlich außer acht gelassen hat, wohl im Hinblick auf die Lumineszenzanalyse und auf die Lösung theoretisch interessanter photochemischer Probleme.

Bevor ich zwei neue qualitative Photonachweise, die des Pyridins und einiger Indole, beschreibe, seien einige Arbeiten erwähnt, die als Anfänge sowohl der qualitativen als auch der quantitativen Photoanalyse zu werten sind.

Ich habe seinerzeit eine Methode zur Unterscheidung von Catechu, Gambir und Kino angegeben¹⁾, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die wäßrigen Lösungen der Gerbmittel mit K_4FeCy_6 und $NaNO_3$ versetzt und aufgesaugt in Filtrierpapier, mit UV-Strahlen behandelt werden. Die rosa, blauviolett und ocker bis braun gefärbten Photo-Oxydationsprodukte werden während ihrer Entstehung (also im Gesamtlicht der Höhensonne), dann im Tageslicht und schließlich im filtrierten UV-Licht betrachtet.

Eine weitaus empfindlichere Methode, diesmal zum Nachweis des Pyridins, wurde von mir gemeinsam mit W. Neudert²⁾ ausgearbeitet. Wie nun endgültig feststeht, beruht sie auf der Aufspaltung des Pyridinkerns (unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Sauerstoffgegenwart) zum Ammonium-Enolat des Glutaconaldehyds [auch „Photopyridin“ genannt³⁾]. Diese gelbbraune Verbindung reagiert mit warmen, sauren Lösungen primärer, aromatischer Amine unter Farbstoffbildung [Bildung der Pyridin-farbstoffe⁴⁾]. Das Photopyridin ist also zugleich ein (Gruppen-)Reagens für primäre, aromatische Amine³⁾.

¹⁾ Collegium 1932, S. 506; vergl. diese Ztschrft. 102, 455 (1935). —

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 135, 15 (1932); vergl. diese Ztschrft. 95, 355 (1933). — ³⁾ Hans Freytag, Journ. f. prakt. Chem. [2] 139, 44 (1934).

Ber. Deutsch. Chem. Ges. 68 (1935), im Druck. ⁴⁾ Vergl. auch Hans Freytag, Journ. f. prakt. Chem. [2] 136, 193 (1933).

Ähnliches Verhalten wie das Photopyridin weisen die Photoprodukte einiger Pyridin-Homologen auf. Ihr Nachweis auf photochemischem Wege erscheint ebenfalls möglich.

Als Beispiel für die Tatsache, daß photochemisch Substanzen erzeugt werden können, die den Nachweis auch anorganischer Verbindungen gestatten, sei das grüne Photoprodukt des 2-Benzylpyridins genannt¹⁾. Dieses wird nach einem von mir ausgearbeiteten Verfahren hergestellt²⁾ und als Reagenspapier zum Nachweis der schwefligen Säure, des Zinns als Zinnchlorür³⁾ und auch des Titantrichlorids benutzt. Es erlaubt insbesondere den Nachweis des in Nichtelektrolyten gebundenen Schwefels.

Eine einwandfrei arbeitende photo-analytische Methode zur quantitativen Bestimmung des Diazo-Stickstoffs gaben Julius Schmidt und W. Maier⁴⁾ an. Die zu analysierende Diazoverbindung wird in saurer Lösung belichtet, um die Bildung störender Nebenprodukte (die mit der Diazoverbindung kuppeln können) zu verhindern. Der unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichts gebildete Stickstoff wird im Azotometer aufgefangen und gemessen.

Eine vielleicht weniger genau arbeitende, deshalb aber doch sehr interessante quantitative Photoanalyse des Pyridins gab Remy Cantieni⁵⁾ an. Sie beruht darauf, daß wäßrige Fructoselösungen bei UV-Bestrahlung Kohlenmonoxyd abspalten⁶⁾. Gewisse Mengen Pyridin üben einen verhindernden, hemmenden oder gar keinen Einfluß auf die Gasentbindung aus. Es kann das Pyridin nur in sehr verdünnten Lösungen, etwa bis zwischen 0,001 und 0,0001%, quantitativ bestimmt werden. Die Photopyridinbildung scheint damit in irgend einem Zusammenhang zu stehen⁷⁾.

1. Tüpfelphotoreaktion auf Pyridin: Anlässlich einer anderen Arbeit fand ich, daß das Photopyridin sehr leicht mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, und zwar im Augenblick seiner Entstehung, unter Bildung eines blauen Farbstoffs reagiert⁸⁾. Diese nur im kurzwelligen UV-Licht stattfindende Reaktion ermöglichte die Ausarbeitung des folgenden Nachweisverfahrens.

Filterpapier Schleicher & Schüll Nr. 589 wird auf 5 Minuten in eine etwa 0,2%ige, äthylalkoholische Lösung des vorgenannten Pyrazolons gelegt. Nach dem Trocknen ist das Reagenspapier sofort verwendbar. Es wird 0,01 *ccm* der pyridinhaltigen Lösung auf das Reagenspapier gebracht und sofort in etwa 5–8 *cm* Entfernung vom eingebrennten Quarzbrenner der künstlichen Höhensonne mit UV-Strahlen

¹⁾ Hans Freytag und Adolf Müller, *Naturwissenschaften* **21**, 720 (1933); vergl. diese Ztschrft. **103**, 368 (1935). — Ferner: Adolf Müller und M. Dorfman, *Monatsh. f. Chem.* **65**, 411 (1935). — *Journ. Americ. Chem. Soc.* **56**, 2787 (1934). — ²⁾ Tschechosl. Patentanmeldung P. 3609—34 vom 5. 6. 1934. — ³⁾ Hans Freytag, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **67**, 1477 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 368 (1935). — Vergl. hierzu F. Feigl und H. Leitmeier, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **68**, 354 (1935) und H. Freytag, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **68**, 585 (1935). — ⁴⁾ *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **64**, 778 (1931). — ⁵⁾ *Helv. Chimica Acta* **17**, 1492 (1934). — ⁶⁾ R. Cantieni, *Helv. Chimica Acta* **17**, 1528 (1934). — ⁷⁾ R. Cantieni, *Helv. Chimica Acta* **18**, 808 (1935). — ⁸⁾ *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **68** (1935), im Druck.

behandelt. Nach 1 Minute (gegebenenfalls nach 2 Minuten) zeigt die Tüpfelstelle eine rote oder graue Färbung, die aber nach längstens 10 Minuten nach erfolgter Bestrahlung in ein Ultramarinblau übergeht. Die Umgebung der blauen Tüpfelstelle erscheint von einem Photoprodukt des Pyrazolons gelbbraunlich gefärbt.

Das Pyrazolon ist also ebenfalls gegen UV-Strahlen empfindlich, und zwar auch gegen UV-Strahlen größer als $300\text{ m}\mu$, da es sich auch im diffusen Tages- und rascher im direkten Sonnenlicht bräunlich verfärbt. Eine nähere Untersuchung steht noch aus, es wurde bloß die für die Nachweisreaktion wichtige Feststellung gemacht, daß das lichtveränderte Reagenspapier hierfür unbrauchbar ist. Insofern nämlich, als die Reaktion nur sehr langsam vor sich geht und das Reaktionsprodukt eine schmutzige, grünliche Farbe besitzt, die bei Benutzung sehr verdünnter Pyridinlösungen von der braunen Farbe des Pyrazolonphotoprodukts verdeckt wird. Die fertigen Reagenspapiere müssen demnach im Dunkeln aufbewahrt oder besser stets frisch hergestellt werden.

Die Beobachtung der Tüpfelstelle erfolgt zweckmäßig im hellen, diffusen Tageslicht und in Schrägsicht. Auf diese Weise sind 10γ Pyridin in $0,01\text{ cm}$ wäßriger oder alkoholischer Lösung nachweisbar. 9γ Pyridin in $0,01\text{ cm}$ ließen sich noch nachweisen, als eine ammoniakalische Pyridinlösung benutzt wurde [Lösungsmittel war 20%ige wäßrige Ammoniaklösung von Kahlbaum (D 0,925)]. Von NaOH oder KOH wird der Pyridinnachweis nicht gestört; es verändert sich bloß das Bild der Tüpfelstelle: um diese herum bildet sich nach der UV-Bestrahlung ein blauer Ring.

Ebenfalls 10γ in $0,01\text{ cm}$ lassen sich vom 4-Methylpyridin nachweisen. Die Tüpfelstelle besitzt eine schwache, aber dennoch erkennbare Lilafärbung. Die anderen, in dieser Richtung untersuchten Pyridin homologen, nämlich: 2-, 3-Methylpyridin, 2,4- und 2,6-Dimethylpyridin und 2, 4, 6-Trimethylpyridin, können auf diese Weise deshalb nicht nachgewiesen werden, weil sie mit Ausnahme des 2,4-Lutidins und des Kollidins, die überhaupt nicht mit dem Pyrazolon reagieren, nur in wenig verdünntem, bzw. reinem Zustand unter sonst gleichen Bedingungen Färbungen liefern. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dürfte der soeben geschilderte Pyridinnachweis Anspruch auf Eindeutigkeit haben¹⁾.

¹⁾ Selbstverständlich kondensiert sich auch das Natrium-Enolat des Glutaconaldehyds [z. B. nach P. Baumgarten, R. Merländer und J. Olschhausen, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1166 (1926); **66**, 1805 (1933)] mit dem Pyrazolon zu einem blaugrünen Farbstoff, allerdings erst in der Wärme genügend rasch, in der Kälte sehr langsam. Eine Verwechslung mit Pyridin ist begreiflicherweise unmöglich.

Einwandfreie Pyridinreaktion erhielt ich schließlich mit den unverdünnten und in üblicher Weise verdünnten pyridinbasenhaltigen Netzmitteln: Tetracarnit, Novocarnit und Oleocarnit. Es stören also, wie die Versuche mit dem letztgenannten zeigten, die anwesenden Sulfozinate nicht.

2. Tüpfel-Photoreaktion auf Indol: In diesem Fall ging ich von den Untersuchungen von O. Baudisch und A. Baron Hoschek¹⁾ aus, die die Autoxydation von Indolen im Tageslicht studiert hatten. Aus dem Belichtungsprodukt einer 2-Methyl-indol-Suspension in Wasser wurde von den Autoren eine gelbe Verbindung isoliert, die sich als Bis-(2-methyl-3-indolyl)-äther erwies. Lösungen dieser Substanz färben sich mit verdünnter Mineralsäuren rot, „was höchstwahrscheinlich durch Addition von Säuremolekülen an die Imid-Stickstoffe zu deuten ist“. Ferner stellten sie fest, daß das Suspensionsmittel (Wasser) schon nach verhältnismäßig kurzer Sonnenbestrahlung grünlichgelb fluorescierte.

Es sind dies zweifellos zwei Angaben, die analytisch verwertbar erscheinen. Im voraus stand aber fest, daß die auszuarbeitende Nachweismethode für Indol und seine Methyl-homologen mit der CH_3 -Gruppe in 2-, 4-, 5- und 7-Stellung (die mir im Skatol zur Verfügung standen) den Charakter einer Gruppenreaktion tragen würde, d. h. es wurde erwartet, daß die CH_3 -Gruppen die Farbe der Photoprodukte nur unmaßgeblich beeinflussen würden. Dies traf zum Teil zu. Das gleiche wurde bei der Fluoreszenz — die von einem noch gänzlich unbekannten Photoprodukt herrührt — mit Recht vorausgesetzt. Von den untersuchten Indolen bildet nur das 3-Methyl-indol (Skatol) eine gewisse Ausnahme, sowohl hinsichtlich der Fluoreszenz, als auch hinsichtlich der Farbe der Photoprodukte, was die 3-Stellung der CH_3 -Gruppe erklärt. Das 4-Methyl-indol (das Präparat war eine dunkelbraune Flüssigkeit, die, mit Alkohol verdünnt, diesem eine gelbbraunliche Farbe erteilte) blieb in alkoholischer Lösung völlig unverändert: Vor und nach der UV-Bestrahlung wies sie eine deutlich weißgrünliche Fluoreszenz auf; eine im Tageslicht sichtbare Verfärbung war nicht erkennbar.

Nicht zu sehr verdünnte, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungen von Indol, 2-, 5- und 7-Methyl-indol zeigen bereits nach etwa 5 Minuten langer UV-Bestrahlung (Bestrahlungsgefäße waren aus Quarz) eine prachtvolle starke gelbgrüne Fluoreszenz (vergl. O. Baudisch und A. Baron Hoschek, a. a. O.). Ein Unterschied ist nicht feststellbar. Auf Grund der Fluoreszenz nach UV-Bestrahlung ist, wenn die zu prüfende Lösung nicht zu sehr verdünnt vorliegt, das Skatol von den anderen untersuchten Homologen unterscheidbar. Es gibt ein Photoprodukt, das eine blau-grünlichweiße Fluoreszenz besitzt.

Die Fluoreszenz von mit UV-Strahlen behandelten Lösungen der Indole ist daher analytisch nur von sekundärer Bedeutung. Ein etwas besseres Ergebnis wird erhalten, wenn die Lösungen auf Filtrierpapier getüpfelt und mit UV-Strahlen bestrahlt werden. Das Photoprodukt des Indols und auch des Skatols zeigt starke bläuliche, bzw. schwach

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **49**, 2579 (1916).

bläuliche Fluoreszenz. 2-Methylindol liefert nach Bestrahlung eine stark grünliche, 4-Methyl-indol eine gut sichtbare gelblich-grüne Fluoreszenz, die beim 5-Methyl-indol stärker, beim 7-Methyl-indol am stärksten, aber sonst nicht weiter unterscheidbar erscheint. Im Tageslicht betrachtet, färben die Photoprodukte der Indole das Papier gelblich-bräunlich.

Hingegen verspricht folgender Tüpfelnachweis des Indols Erfolg: 0,01 *ccm* der indolhaltigen, alkoholischen oder alkoholisch-wäßrigen, bezw. wäßrigen Lösungen wird z. B. auf ein Schleicher & Schüll-Filterpapier zugleich mit einem gleich großen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gebracht. Dann wird sofort mit UV-Strahlen behandelt. Ist Indol vorhanden, so färbt sich die Tüpfelstelle bereits nach 5 Sekunden rosarot, nach 30 Sekunden erscheint sie fleischfarben. Auf diese Weise konnten noch 2 γ Indol in 0,01 *ccm* Lösung einwandfrei nachgewiesen werden. Erfolgt das Antüpfeln mit Säure erst nach der Bestrahlung, tritt die Rosafärbung nicht so schön auf. Die Reaktion ist auch im diffusen Tageslicht durchführbar, allerdings benötigt sie etwa die 250fache Zeit. Noch bedeutend längere Zeit beansprucht sie im Dunkeln. Oxalsäure scheint unter den letztgenannten Bedingungen beschleunigender als andere Säuren zu wirken¹⁾.

Im Hinblick auf das Ergebnis von Baudisch und Hoschek (a. a. O.) kann wohl gesagt werden, daß die hier empfohlene Indolnachweismethode darauf beruht, daß die an sich stattfindende Autoxydation des Indols nicht nur von (verdünnten) Säuren, sondern in wesentlichem Maße von (lang- und kurzwelligen) UV-Strahlen beschleunigt wird. Das in Säuregegenwart erhaltene Photoprodukt fluoresciert lila.

Ebenso empfindlich gestaltet sich der gleichartig ausgeführte Nachweis des 2-, des 4- und auch des 5-Methyl-indols. Nur entsteht beim 4-Methylindol eine stark blauviolette Farbe, während die anderen zwei ebenfalls rosa bis fleischfarbig werden, daher von der Indolfärbung nicht unterscheidbar sind. Die Farbtöne weisen im filtrierten UV keine ausgesprochene Fluoreszenz auf. 2- und 5-Methyl-indol sehen braun, bezw. schmutzig-braun, das Photoprodukt des 4-Methyl-indols sieht lila-dunkel aus.

Kein empfindlicher Nachweis kann auf diesem Wege geführt werden auf Skatol, das eine geringe, gelbbraunlich-rotstichige Färbung gibt (eine stärker rote erst Stunden nach Bestrahlung) und auf 7-Methyl-indol, das ein schmutziges, schlecht sichtbares Rotbraun mit lila Stich liefert (das ebenfalls erst lange nach der Bestrahlung tiefer wird). Im filtrierten UV weist nur die Skatolfärbung lachsfarbene Fluoreszenz auf,

¹⁾ Vergl. hierzu H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl., S. 239 (1923).

während die des 7-Methyl-indols gelbbraun erscheint (die Fluoreszenzfarbenangaben sind, da subjektiv gewonnen, mit Vorbehalt angegeben).

Den bisherigen Erfahrungen zufolge dürfte die mitgeteilte Tüpfel-Photoreaktion auf Indole für diese Verbindungen durchaus spezifisch sein. Ein endgültiges Urteil wird nur dann gefällt werden können, wenn man noch mehr Vertreter der Indolgruppe untersucht haben wird.

* * *

Diese Arbeit wurde mir durch geschenkweise Überlassung der Pyridinbasen und Indole von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H (Duisburg-Meiderich) ermöglicht. Für diese Liebenswürdigkeit sage ich auch hier meinen herzlichsten Dank.

Zu Dank bin ich ferner Herrn Prof. Dr. O. Richter für sein Interesse an diesen Untersuchungen verpflichtet.

Potentiometrische Titrationsen von Sulfid und Sulfoxylat usw.

[Bemerkung zu der Mitteilung von J. Löbering¹⁾.]

Von

Erich Müller.

[Eingegangen am 27. August 1935.]

In der Arbeit des Herrn Löbering heißt es eingangs: „Chromsäure oxydiert in schwach saurer Lösung Sulfid und Sulfoxylat (Na_2SO_2) zu Sulfat. Dabei wird das Chrom zu Chromo-Ion reduziert“.

Daß die Reaktion Sulfid-Bichromat unter Cr^{++} -Bildung nach folgendem Schema vor sich geht:



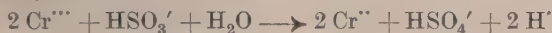
ist in der Arbeit durch nichts erwiesen und wegen der geringen reduzierenden Kraft der schwefligen Säure ausgeschlossen.

Löbering titriert potentiometrisch eine vorgelegte Bichromatlösung mit einer Lösung von Natriumsulfid und erhält, je nachdem er mit Salz- oder Schwefelsäure ansäuert, seine zwei in Abb. 50 und 51 gegebenen Kurven²⁾. Gegen welche Vergleichselektrode das Potential der Indikatorelektrode gemessen wurde, ist nicht angegeben. Allein aber aus der Kleinheit des Sprunges ist zu erkennen, daß nach Beendigung der Titration kein Cr^{++} vorliegt.

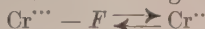
Ein Reduktionsmittel, das CrVI zu CrII zu reduzieren vermag, wird immer zunächst zu CrIII , und dann zu CrII führen, was sich in einer Kurve mit zwei Sprüngen zu erkennen geben würde. Es müßte

¹⁾ Diese Ztschrft. **101**, 392 (1935). — ²⁾ a. a. O. S. 394.

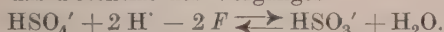
sich mit ihm auch CrIII titrieren lassen. Das ist aber bei der schwefeligen Säure nach



nicht der Fall, da das Potential des Vorganges



unedler ist, als das Potential des Vorganges



Nach Beendigung der Titration hat man also kein Cr^{II}, sondern Sulfit in Lösung, und das zeitliche Wiederansteigen des Endpotentials ist nicht der Oxydation von Cr^{II}, sondern der des Sulfits durch Luftsauerstoff zuzuschreiben. Die Titrationsgleichung ist also nicht (1), sondern



Die Titration der Bichromatlösung mit einer Lösung von Sulfoxyat soll nach Löbering nach der Gleichung

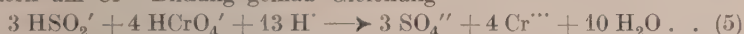


verlaufen. Wenn seine Versuchsergebnisse mit dieser Gleichung übereinstimmen, d. h. auf 1 Mol HCrO₄' 2 Mole HSO₂' gebraucht würden, so wäre das ein merkwürdiger Zufall, selbst wenn Cr^{II} und H₂SO₄ gebildet würden. Denn eine Reaktion (3) ist chemisch nicht möglich, da sie der Zufuhr von 4 F bedarf. Sie könnte nur nach



vor sich gehen.

Überdies: Obgleich das Sulfoxyat ein stärkeres Reduktionsmittel ist, als das Sulfit, was daraus hervorgeht, daß in den Abbildungen 52 und 53 Löberings¹⁾ der Sprung zu unedleren Potentialen führt, als in seinen Abb. 50 und 51, handelt es sich offenbar auch hier nicht um Cr^{II}, sondern um Cr^{III}-Bildung gemäß Gleichung



aus den oben beim Sulfit angeführten Gründen.

Der Umstand, daß 1₂ Stunde nach beendeter Titration das Endpotential wieder auf + 0,29 Volt gestiegen ist, ist kein Beweis dafür, daß das Bichromat tatsächlich zu Chromosalz reduziert wird, und daß dieses durch Luftsauerstoff zu Chromosalz oxydiert wurde. Vielmehr wird es sich um eine zeitliche Oxydation des Sulfoxylates handeln. Dieses muß — entgegen der Auffassung von Löbering — im Überschuß vorhanden sein, wenn die Titrationskurve über den Sprung hinaus verfolgt wurde.

Es wird also nötig sein, die Resultate von Löbering auf die Gl. (2) bzw. (5) umzurechnen, um zu sehen, ob die potentiometrische Bestimmung von Sulfit und Sulfoxyat mit Bichromat exakt ist oder nicht.

Dresden, Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule, August 1935.

¹⁾ a. a. O. S. 397.

Potentiometrische Titrationen von Sulfit und Sulfoxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfit.

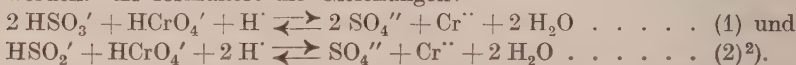
Von

A. Mutschin.

[Eingegangen am 5. Oktober 1935.]

Unter diesem Titel ist vor kurzem eine Mitteilung von J. Löbering¹⁾ erschienen, welche bei eingehender Nachprüfung sowohl theoretische als auch experimentelle Irrtümer erkennen ließ.

Der Verfasser behauptet z. B. unter anderem, daß bei der Einwirkung von Sulfit- oder Sulfoxylatlösungen auf schwefel- oder salzsaure Bichromatlösungen bei Luftzutritt Chromo- neben Sulfat-Ionen gebildet werden. Er formuliert die Gleichungen:



Als Beweise für die Chromo-Ionenbildung werden angeführt:

a) Die Übereinstimmung der Titrationsergebnisse mit den stöchiometrischen Verhältnissen der Gleichungen (1) und (2).

b) der blaue Farbton im Titrationsendpunkt.

c) Potentialänderungen in einer frisch mit Sulfoxylat austitrierten Bichromatlösung. Der Autor sagt wörtlich $\frac{1}{2}$ Stunde nach beendeter Titration (es war kein Überschuß an Sulfoxylat in der Lösung) war das Endpotential wieder auf + 0,29 Volt gestiegen. Es wurde nun angenommen, daß aus dem Chromosalz durch Luftoxydation Chromisalz entstanden war, unter der Annahme, daß dies quantitativ geschehen war, mußten zur rückläufigen Reduktion von Cr''' zu Cr'' 1,7 ccm Sulfoxylatlösung verbraucht werden. Tatsächlich konnten 1,8 ccm zugegeben werden, um wieder ein Potential von — 0,03 Volt zu erhalten. Nach abermaligem 4 Stunden langem Stehenlassen konnten nochmals 1,8 ccm Sulfoxylat zugegeben werden.

Demgegenüber muß auf folgende Tatsachen hingewiesen werden:

a) Es ist schon lange bekannt, daß Chromsäure durch schweflige Säure nicht zu Chromo- sondern zu Chromisalz reduziert wird³⁾. Cr II-salzbildung könnte also nur durch einen Überschuß an Sulfitlösung zustande kommen. Sulfit müßte demnach in saurer Lösung Cr III-salz

¹⁾ Diese Ztschrft. **101**, 392 (1935). — ²⁾ Löbering rechnet nach Gl. (2), während in seiner Veröffentlichung, vermutlich in Folge eines Druckfehlers, die Gleichung



angeführt ist. — ³⁾ Z. B. H. Bassett jun., Journ. of Chem. Soc. (London) **83**, 692 (1903); L. L. de Koninck, Lehrbuch der chemischen Analyse II, S. 442 (1904); R. Rüdiseile, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, VII, 1. Abt. S. 597 (1929); F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, 14. Aufl., S. 128 (1930); usw.

zu Cr II-salz reduzieren und selbst zu Sulfat oxydiert werden. Daß dies nicht eintritt, ist wohl auch schon hinlänglich bekannt. Cr III-salz und Sulfit (schweflige Säure) sind vielmehr nebeneinander durchaus existenzfähig, sie vereinigen sich sogar zu sehr beständigen Komplexen. Versetzt man aber eine schwach angesäuerte Sulfitlösung mit Cr II-salz, so tritt deutlich H_2S -Geruch auf. Schweflige Säure wird also durch Cr II-salz reduziert und dies selbst zu Cr III-salz oxydiert.

b) Das Normalpotential im Redoxsystem CrII/CrIII ist ${}_0E_h = -0,41 \text{ Volt}^1$), dagegen in n-saurer Lösung des Systems $\text{S}_2\text{O}_4'' + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 (+) \longrightarrow 2 \text{HSO}_3' + 2 \text{H}'$ ist ${}_0E_h = -0,009 \text{ Volt}^2$). Da Sulfitlösungen schwächer reduzieren als $\text{S}_2\text{O}_4''$ -Lösungen und die Reduktionskraft von Rongalitlösungen ebenfalls kleiner ist als die reiner Hyposulfitlösungen, ist es auch unmöglich, CrVI-salz durch Sulfit oder Sulfoxylat weiter als bis zu CrIII-salz zu reduzieren.

c) Die austitrierte Lösung hat blaugrüne Farbe, während verdünnte CrCl_2 -Lösungen das reine Blau von CuSO_4 , konzentrierte CrCl_2 -Lösungen das tiefe Blau von löslichem Berlinerblau zeigen. Der blaugrüne Farbton austitrierter Lösungen verändert sich auch bei tagelangem Stehen nicht, während die CrCl_2 -Lösungen an der Luft in sehr kurzer Zeit unter Farbänderung oxydiert werden. Rührt man die Lösung, wie dies bei potentiometrischen Bestimmungen notwendig ist, so erfordern Oxydation und Farbänderung bei CrII-salzlösungen höchstens einige Minuten.

d) Würde die austitrierte Lösung CrII-salz enthalten, so müßte sie Jod verbrauchen. Tatsächlich werden aber sowohl mit Sulfit als auch mit Sulfoxylat austitrierte Lösungen nach Stärkezusatz durch den ersten Tropfen 0,1n-Jodlösung schon blau gefärbt.

e) Der von Löbering angeführte Rückgang des Potentials hat mit CrII-salzbildung nichts zu tun, sondern ist auf den Zerfall des überschüssigen Sulfoxylates in Gegenwart freier Mineralsäure zurückzuführen.

Es folgen nun einige Bemerkungen zur Arbeitsweise und Herstellung der Lösungen:

Sowohl die Sulfit- als auch die Sulfoxylattitrationen allein oder in Gegenwart von Hyposulfit werden nach Löbering in gleicher Weise ausgeführt. Stets werden 10 oder 20 ccm 0,1 n-Bichromatlösung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und mit 1—2% Salz- oder Schwefelsäure versetzt. Als Indikatorelektrode wird ein Platindrahtnetz in die Bichromatlösung eingetaucht. Unter Luftzutritt und bei gewöhnlicher Temperatur werden die Sulfit- oder Sulfoxylatlösungen, auch mit 0,5—2% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ vermischt,

¹⁾ Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse, **33**, S. 96 (1935). — ²⁾ R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie IV, 1. Abt., erste Hälfte, S. 339 (1927).

in die angesäuerte Bichromatlösung bis zum Potentialsprung einfließen gelassen.

Bei der Nachprüfung wurde natürlich diese Arbeitsweise eingehalten. Nur in einigen Fällen wurde unter Luftausschluß im Stickstoffstrom titriert. Der Stickstoff wurde vor dem Einleiten in das Titriergefäß durch CrCl_2 -Lösung oder alkalische $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung von Sauerstoff befreit. Um auch die vorgelegten Bichromatlösungen luftfrei zu machen, wurden sie kurz aufgeköcht und hierauf im Stickstoffstrom erkalten gelassen.

Seiner Bichromatlösung gibt Löbering den Faktor 1,056 als Quotienten der beiden Zahlen 7,98 und 7,5. In Wirklichkeit ist dieser Quotient aber 1,064. Vielleicht liegt hier ein Druckfehler vor. Mit dem Faktor 1,064 nachgerechnete Titrationen Löberings stimmen sowohl bei der Sulfid-, als auch bei der Sulfoxylatbestimmung besser mit seinen jodometrisch gefundenen Beträgen überein.

Die umständliche Herstellung der Bichromatlösung (4maliges Umkrystallisieren des Bichromatpräparates und potentiometrische Titerstellung gegen arsenige Säure) wurde nicht eingehalten, sondern, durch genaues Abwägen von $\frac{1}{60}$ Mol. analysenreinem, feinkrystallisiertem, getrocknetem Kaliumbichromat (Kahlbaum) und Auflösen in 1 l Wasser eine genau 0,1 n-Lösung bereitet. Zur Herstellung der Natriumsulfid-Lösung wurde Na_2SO_3 (wasserfrei) von Kahlbaum angewendet. Etwa 6,3 g (das ist ungefähr $\frac{1}{20}$ Mol.) des Präparates wurden in 1 l ausgekochtem, destillierten Wasser gelöst und hierauf unter Wasserstoff aufbewahrt, wie dies bei Titantrichloridlösungen üblich ist. Die häufig benutzten Antikatalysatoren der Luftoxydation (Glycerin, Alkohol usw.) konnten aus naheliegenden Gründen (Bichromatoxydation) nicht angewendet werden. Der Titer wurde jodometrisch eingestellt. Unter diesen Verhältnissen aufbewahrte Sulfidlösungen änderten zwar ihren Gehalt bei längerem Aufbewahren trotzdem, in einem Fall z. B. um 1,5% nach 18 Stunden, was jedoch gegenüber der Titerabnahme bei Luftzutritt — in einem Fall betrug sie 10% nach 5 Stunden — als geringfügig bezeichnet werden kann. Die Rongalit- oder Sulfoxylatlösung wurde aus Sulfoxylat C der I. G. Farbenindustrie A.-G. durch Auflösen von ungefähr 1 g des Präparates in 250 ccm Wasser erhalten. Das entspricht einer ungefähr $\frac{1}{40}$ m-Rongalitlösung. Der Titer der Sulfoxylatlösung wurde jodometrisch ermittelt¹⁾, änderte sich aber, trotz Aufbewahrung der Lösung in steter Berührung mit der Luft, nur sehr wenig. Zur Durchführung von Sulfid- bzw. Sulfoxylattitrationen bei Gegenwart von Hyposulfid wurde technisches Hyposulfid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Merek) zur Anwendung gebracht. Es

¹⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, S. 889 (1923).

enthielt auf Grund der nach R. Wollak¹⁾ ausgeführten Analyse 86.9% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Thiosulfat in Spuren, jedoch kein Sulfid.

Nun zum tatsächlichen Titrationsverlauf:

Titration von Bichromat mit Sulfid.

Bereits A. Streng²⁾ hat die Reaktion zwischen Bichromat und schwefliger Säure zur maÑanalytischen Sulfidbestimmung benutzt. Nach seiner Vorschrift wird die Sulfidlösung mit Salzsäure angesäuert, mit Kaliumjodid und Stärkelösung als Indikator versetzt, dann mit Kaliumbichromatlösung bis zur Blaufärbung titriert. Nach W. Casselmann³⁾ gibt diese Methode schlechte Resultate. Ein weiteres Verfahren beschreibt L. L. de Koninck⁴⁾. Danach wird zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Sulfidlösung ein Überschuß an Bichromat gegeben und hierauf dieser Überschuß jodometrisch zurückgemessen. Ch. O'Neill⁵⁾ verwendet die Reaktion Chromsäure-Schweflige Säure zur maÑanalytischen Chromsäurebestimmung. Er stellt vor jeder Versuchsreihe den Titer der Sulfidlösung gegen eine eingewogene, in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Probe Bichromat. Den Endpunkt erkennt er an der Farbänderung, oder aber am Verschwinden der Jodstärkereaktion, herrührend von einem Zusatz von Kaliumjodid-Stärkekleister. Unbekannte Chromsäureproben titriert er mit der frisch eingestellten Sulfidlösung in gleicher Weise. F. A. Genth⁶⁾ und Oudesluys⁷⁾ erhielten nach dieser Methode sehr schlechte Resultate. Weil gerade die Arbeitsweise Löberings, bis auf die Indikation, große Ähnlichkeit mit der Methode O'Neills besitzt, seien einige Zahlen angeführt: so fand Genth in einer Probe gravimetrisch 62.87% Chromsäure, nach der Methode O'Neills 53.84%; Oudesluys 55.38% CrO_3 bzw. 46.02%. R. Fresenius⁸⁾ bezeichnet die volumetrische Methode O'Neills als gänzlich ungeeignet. Er sagt auch, daß zufolge Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs an der Oxydation der schwefligen Säure, was bereits E. Lenssen und J. Löwenthal⁹⁾ erkannt haben, jede Möglichkeit genommen ist, beide Körper in Luft enthaltenden Flüssigkeiten in richtige Beziehung zueinander zu bringen.

Auch bei Luftausschluß ist keine brauchbare maÑanalytische Sulfidbestimmung auf die Reaktion zwischen Chromsäure und schwefliger Säure aufzubauen, denn es wird ein Teil der schwefligen Säure außer zu Schwefelsäure auch zu Dithionsäure¹⁰⁾ oxydiert. Die beiden Reaktionen lassen sich durch die Gleichungen:

¹⁾ Diese Ztschrift. 80, 1 (1930). — ²⁾ Pogg. Ann. 92, 57 (1854). — ³⁾ Ann. der Chem. 96, 129 (1855). — ⁴⁾ Siehe Fußnote 3 S. 342. — ⁵⁾ Chem. News 5, 199 (1862); vergl. diese Ztschrift. 1, 497 (1862). — ⁶⁾ Chem. News 5, 32 (1862); vergl. diese Ztschrift. 1, 498 (1862). — ⁷⁾ Chem. News 5, 254 (1862); vergl. diese Ztschrift. 1, 498 (1862). — ⁸⁾ Diese Ztschrift. 1, 500 (1862). — ⁹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 86, 209 (1862); vergl. diese Ztschrift. 1, 468 (1862). — ¹⁰⁾ M. P. Berthier, Ann. Chim. Phys. 7, 77 (1843).

$\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 3 \text{HSO}_3' + 5 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}''' + 3 \text{SO}_4'' + 4 \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(3)$ und

$\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 6 \text{HSO}_3' + 8 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}''' + 3 \text{S}_2\text{O}_8'' + 7 \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(4)$

darstellen. 1 Mol Bichromat entspricht also nach Gl. (3) 3 Molen Sulfit, nach Gl. (4) 6 Molen Sulfit. H. Bassett jun.¹⁾ fand unter Luftabschluß in CO_2 -Atmosphäre unter wechselnden Bedingungen die Molverhältnisse 1:3,14 bis 1:3,29. Demnach sind etwa 4,6 bis 9,6% Dithionat neben 95,4 bis 90,4% Sulfat entstanden. Die Menge an gebildetem Dithionat ist nicht konstant, verbraucht daher bei derselben Menge vorgelegter Bichromatlösung verschiedene Mengen Sulfitlösung, was auch W. S. Hendrixson²⁾ bestätigt.

Unter solchen Voraussetzungen kann auch ein potentiometrisches Sulfitbestimmungsverfahren, welches die Reaktion Chromsäure-schweflige Säure als Grundlage benutzt, keine brauchbaren Resultate ergeben. Die störende Wirkung des Luftsauerstoffes kann man zwar durch Wahl einer inerten Gasatmosphäre vermeiden, aber man kennt noch keine Bichromatmethode, die es gestatten würde, bei der Sulfitoxydation zu Sulfat die Nebenreaktion (Dithionatbildung) zu unterdrücken. Wenn J. Löbering aber, unter der ungünstigsten Bedingung, nämlich bei Luftzutritt, trotzdem ein konstantes Molverhältnis bei allen seinen Titrationsen für Bichromat zu Sulfit (1:4) findet, so widerspricht sein Befund allen bisher bekannten Tatsachen.

Bei der Nachprüfung seiner Sulfitbestimmungsmethode wurden auf 20 *ccm* m/60-Kaliumbichromatlösung bei Gegenwart von 2% Salz- oder Schwefelsäure 22,71 (22,87 22,81 22,06 23,38) *ccm* m/20-Sulfitlösung verbraucht. Das entspricht den Molverhältnissen Bichromat zu Sulfit 1:3,40 (3,43 3,41 3,31 3,36). Aus diesen Werten geht hervor, daß den potentiometrischen Titrationsen nach Löbering kein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis zwischen Kaliumbichromat und Sulfit zugrunde gelegt werden kann. Die einzelnen Titrationsen stimmen nur bei Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen überein. Besonders großen Einfluß hat die Titrationsgeschwindigkeit. Bei Titrationsen in einem Guß oder bei langsamem Zufließenlassen wird auf ein und dieselbe Bichromatmenge, bedeutend weniger, bzw. mehr Sulfitlösung verbraucht. Den hohen Aciditätseinfluß hat bereits Löbering erkannt.

Die Potentialeinstellung während der Titration ist sehr schleppend. Am besten tritt dies in Erscheinung, wenn man die Sulfittitration nach Löbering mit einer potentiometrischen Bichromattitration mittels Ferrosulfats³⁾ oder arseniger Säure⁴⁾ vergleicht. Für die schlechte Potentialeinstellung ist vor allem der verwickelte Reaktionsmechanismus verantwortlich zu machen. Durch Temperaturerhöhung und Aciditäts-

¹⁾ Siehe Fußnote 3 auf S. 342. — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 1319 (1925). — ³⁾ Erich Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl., S. 179 (1932). — ⁴⁾ Wie Fußnote 3, S. 181.

steigerung wird die Einstellung nicht wesentlich beschleunigt. Die Titrationskurven in salz- und schwefelsaurer Lösung zeigen den von Löbering gezeichneten Verlauf.

Bereits aus der Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Zuflußgeschwindigkeit der Sulfitleösung geht der beträchtliche Einfluß der Luftyxydation hervor. Besonders deutlich wird er beim Vergleich der bereits angeführten Titrationen mit analogen Bestimmungen in Stickstoffatmosphäre. Es verbrauchen 20 *ccm* $m/60$ - $K_2Cr_2O_7$ -Lösung unter Luftausschluß nur 20,91 (20,83 20,95) *ccm* $m/20$ -Sulfitleösung, was den Molverhältnissen 1:3,13 (3,12 3,14) entspricht. Sie stimmen mit den Molverhältnissen, welche Bassett in CO_2 -Atmosphäre gefunden hat, überein. Die Abweichungen der Titrationsergebnisse unter Luftabschluß von den stöchiometrischen Verhältnissen von Gl. (3) betragen also nur 4 bis 4,6%. Dem gegenüber zeigen die Titrationen unter Luftzutritt Abweichungen von 10,3 bis 14,3%. In keinem Fall stimmen aber die Titrationen bei Luftzutritt oder Luftabschluß mit den stöchiometrischen Verhältnissen von Gl. (1) überein.

Besonderes Interesse beansprucht die Behauptung Löberings, daß $Na_2S_2O_4$ in Mengen von 0,5 bis 2% neben Sulfid die Titration des letzteren nicht stört, indem es mit angesäuerter Bichromatlösung nicht reagiere. Bereits Schuhmacher¹⁾ hat aber gerade auf der Reaktion zwischen Hyposulfit und Bichromat²⁾ ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von $Na_2S_2O_4$ aufgebaut. Danach wird in angesäuerte Bichromatlösung Hyposulfitleösung bis zur ersten Schwefelausscheidung einfließen gelassen. Zur Nachprüfung dieser Verhältnisse wurde z. B. 1 g Natriumhyposulfit zu 100 *ccm* Sulfitleösung von bekanntem Gehalt dazugelöst und hierauf eine Vorlage von 10 *ccm* Bichromatlösung mit 2% Salzsäure sofort potentiometrisch titriert, oder es wurden 20 *ccm* Bichromatlösung mit 2% Salzsäure in gleicher Weise bis zum Potentialsprung titriert. In beiden Fällen wurde ein zu geringer Verbrauch an Sulfitleösung konstatiert, also glattes Mitreagieren des Hyposulfits.

In weiteren Versuchen wurde das Verfahren von de Koninck und eine Methode mit Sulfitüberschuß zu einer unzureichenden Menge Bichromat und jodometrisches Zurückmessen des Sulfitüberschusses, in bezug auf die dabei auftretenden stöchiometrischen Verhältnisse, nachgeprüft. Die nähere Beschreibung der Versuche, sowie Schilderung der Fehlerquellen, wurde wegen der Bedeutungslosigkeit dieser Methoden unterlassen. Nach der Arbeitsweise de Konincks wurden die Molverhältnisse Bichromat: Sulfid = 1:3,34 (3,16 3,18), im zweiten Falle mit dem

1) Dissertation, Münster 1905. 2) Siehe auch K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge, XVIII, S. 42 (1912).

Sulfitüberschuß = 1:3,33 (3,26 3,27) gefunden. Auch nach diesen Arbeitsweisen sind keine brauchbaren Resultate auf Grundlage der Reaktion Chromsäure-schweflige Säure zu erhalten.

Titration von Bichromat mit Sulfoxylat.

Die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion zwischen Sulfoxylat und Chromsäure hat Löbering durch Gl. (2) dargestellt. Bei Annahme 100%iger Sulfatbildung und Reduktion von CrVI-Salz zu CrIII-salz müßte man schreiben:



Nach Gl. (2) beträgt das Molverhältnis Bichromat zu Sulfoxylat 1:2, nach Gl. (5) 1:1,5. Zum Nachprüfen dieser Verhältnisse wurden wieder einige Titrations ausgeführt. Es wurde hierbei sowohl nach den Angaben Löberings bei Luftzutritt, als auch in Stickstoffatmosphäre titriert. 20 ccm m/60-K₂Cr₂O₇-Lösung verbrauchten z. B. nach Löbering 22,47 (22,41 22,77 22,57) ccm m/40-Sulfoxylatlösung, unter Luftabschluß nur 21,60 (21,12 21,60 21,09) ccm. Bei Gegenwart von 1% Hyposulfit in der Sulfoxylatlösung wurde nur ein geringer Sulfoxylatverbrauch festgestellt. In einem Fall wurde die Acidität von 2% auf 9% HCl gesteigert, wodurch auf 20 ccm K₂Cr₂O₇-Lösung nur mehr 20,61 ccm Sulfoxylat verbraucht wurden. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Umsetzung zwischen Sulfoxylat und Chromsäure bei Luftzutritt oder in Stickstoffatmosphäre weder den stöchiometrischen Verhältnissen von Gl. (2), noch von Gl. (5) gerecht wird, denn wir erhielten in obigen Titrations bei Luftzutritt die Molverhältnisse 1:1,68 (1,68 1,70 1,69), bei Luftabschluß 1:1,62 (1,58 1,62 1,65). Bei Anwesenheit von Na₂S₂O₄ neben Sulfoxylat wurde entgegen der Behauptung Löberings ein glattes Mitreagieren von Hyposulfit mit Bichromat festgestellt. In Übereinstimmung mit seinen Angaben konnte eine sehr große Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Acidität nachgewiesen werden. Die einzelnen Titrations stimmen nur bei Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen miteinander überein. Genau so wie bei der Sulfitbestimmung, hat auch bei der Sulfoxylattitration die Zuflußgeschwindigkeit einen großen Einfluß. Die Titrationskurven zeigen den von Löbering gezeichneten Verlauf. Die Potentialeinstellung ist ebenso schlecht wie bei der Sulfitbestimmung. Die Bichromattitration sowohl von Sulfoxylat allein als auch bei Gegenwart von Hyposulfit ist ebenso wie die analoge Sulfittitration als völlig unbrauchbar zu bezeichnen.

Brünn, Institut für Analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule.

Zur Frage der schnellen gravimetrischen Bestimmung der Kieselsäure.

Von

N. A. Tananaeff und M. K. Buitschkoff¹⁾.

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Instituts.

[Eingegangen am 31. Mai 1935.]

Zweifellos gehören die maßanalytischen Bestimmungsmethoden sowohl zu den am schnellsten ausführbaren, als auch zu den genauesten, besonders dann, wenn eine Substanz direkt bestimmt werden kann. Anders verhält es sich aber, wenn die zu bestimmende Substanz erst durch verschiedene Operationen abgetrennt werden muß, um dann maßanalytisch bestimmt zu werden, oder wenn durch Abscheidung derselben das Filtrat zur weiteren Untersuchung unbrauchbar wird, wie es z. B. bei der Bestimmung der Kieselsäure als Fluorid der Fall ist. In solchen Fällen ist dann der gravimetrischen Bestimmung der Vorzug zu geben, besonders wenn dieselbe an Schnelligkeit und Genauigkeit der maßanalytischen nicht nachsteht.

Es lag uns daher daran, die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine derartige gravimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure ausgeführt werden kann, und zwar ganz besonders in Substanzen mit wechselndem Gehalt an Kieselsäure, sowie in solchen, die sich nicht durch Säuren zerlegen lassen, sondern nur durch die Soda-Pottasche-Schmelze aufgeschlossen werden können.

In Zement, Kalkstein und im Dolomit läßt sich die Kieselsäure leicht aus der Soda-Pottasche-Schmelze durch konz. Salpetersäure abscheiden, wie es N. A. Tananaeff²⁾ gezeigt hat. Jedoch stößt man auch hier leicht auf Schwierigkeiten, die von der Konzentration der angewendeten Säure und von der Technik der Ausführung abhängen. Nach unseren Versuchen muß man die durch Zugabe der 8–10fachen Menge der Soda-Pottasche-Mischung erhaltene Schmelze am besten aus der Platinschale auf eine Porzellanplatte, einen Platin- oder Nickeldeckel oder auf eine polierte und gereinigte Stahlplatte in möglichst dünner Schicht ausgießen und zum Lösen derselben konz. Salpetersäure (D 1.4–1.5) benutzen. Die Verwendung von konz. Salzsäure an Stelle von Salpetersäure ist nicht ratsam, da in diesem Fall etwa 2–3% der Kieselsäure in Lösung gehen und somit Verluste eintreten.

Nach dem Verdünnen der salpetersauren Lösung mit heißem Wasser scheidet sich die Kieselsäure fast vollständig am Boden des Gefäßes ab,

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. - ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 94, 23 (1933).

jedoch bleibt ein Teil derselben in feiner Verteilung über dem Bodensatz in der Schwebe und verzögert auf diese Weise die Filtration. Um diesem Übelstand abzuhelpen, wandten wir — nach dem Verfahren von K. N. Timofejeff¹⁾ — einen Zusatz von Gelatinelösung an, und zwar benutzten wir eine solche von 0,1 g Gelatine in 100 ccm heißem Wasser.

Bei der Anwendung der Gelatinelösung darf weder verdünnte noch konzentrierte Salzsäure oder verdünnte Salpetersäure zur Zerlegung der Schmelze benutzt werden, da man sonst zu niedrige Werte erhält.

Mit dieser Methode erhielten wir bei der Bestimmung der Kieselsäure in Kalkstein, Ton, Kaolin, Glas und Quarzit mit den nach der üblichen Methode des Eindampfens erhaltenen Zahlen übereinstimmende Werte, wobei wir das Verfahren nur für die Bestimmung der Kieselsäure in Kalkstein (Dolomit) etwas abändern mußten.

I.

Bestimmung der Kieselsäure in Kalkstein (Dolomit).

Wie N. A. Tananaeff²⁾ gezeigt hat, werden die tonhaltigen Bestandteile des Kalksteins (Dolomits) durch starkes Glühen, ebenso wie es bei Zement der Fall ist, zerlegt, sodaß es leicht möglich ist, die Kieselsäure mit Hilfe von konz. Salpetersäure abzuscheiden. Auf diese Weise läßt sich (ebenso wie beim Zement) die Bestimmung innerhalb von 2 Stunden ausführen.

Besonders eignet sich dieses Verfahren bei Bestimmung des Glührückstandes, wobei man dann noch das Filtrat der Kieselsäurefällung zur Bestimmung anderer Bestandteile benutzen kann.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Kieselsäure, besonders wenn letztere nicht mehr als 1% beträgt, läßt sich gut anwenden, wenn man dabei die Bestimmung des Glührückstandes nicht ausführen will.

Dazu gibt man die eingewogene Menge des Kalksteins (Dolomits), die nach dem mutmaßlichen Kieselsäuregehalt 1—5 g betragen soll, in ein Becherglas oder eine Schale, bedeckt das Gefäß mit einem Uhrglas und setzt allmählich konz. Salpetersäure in kleinen Mengen zu. Dabei sind für 1 g Einwage 3 ccm, für 2 g 5 ccm, für 3 g 7 ccm, für 4 g 9 ccm und für 5 g 11 ccm Salpetersäure erforderlich. Sobald die Kohlensäureentwicklung beendet ist, spritzt man das Uhrglas und die Wände des Glases oder der Schale ab und bringt das Volumen auf 25—50 ccm. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man durch ein kleines Filter und wäscht mit heißem, mit Salpetersäure (3:100) angesäuertem Wasser nach. Das feuchte Filter bringt man mit der Spitze nach oben in einen Platintiegel und verascht vorsichtig. Dann setzt man dem geglühten Niederschlag die 8fache Menge einer Soda-Pottasche-Mischung zu und

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) Heft 3, 19 (1933). — ²⁾ Gewichtsanalyse (russ.) S. 190 (1934).

glüht bis zum Schmelzen, was in 10–15 Minuten erreicht wird. Zur erkalteten Schmelze gießt man dann allmählich konz. Salpetersäure (D 1.4), und zwar 2 *ccm* auf 1 *g* der Soda-Pottasche-Mischung zu und bedeckt den Tiegel mit einem Platindeckel oder mit einem Uhrglas. Nach Beendigung der ersten stürmischen Reaktion stellt man den Tiegel auf ein Wasserbad und entfernt nach 10–15 Minuten den Deckel oder das Uhrglas, spritzt den Deckel oder das Uhrglas mit heißem Wasser ab und fügt 5–10 *ccm* der heißen Gelatinelösung (siehe oben) zu. Hierbei ist zu beachten, daß die gesamte Flüssigkeitsmenge so zu bemessen ist, daß die Salpetersäure nicht weniger als um das 5fache verdünnt wird. Falls der Tiegel zu klein ist, führt man die Lösung in ein Becherglas über und gießt dann erst die entsprechende Menge Wasser und Gelatinelösung zu.

Nach Zugabe der Gelatinelösung mischt man gut durch und stellt das Gefäß auf 5 Minuten auf ein Wasserbad, dann filtriert man durch ein weitporiges Filter, wäscht mit heißem, mit Salpetersäure (3:100) angesäuertem Wasser aus und bringt den feuchten Niederschlag mit dem Filter zusammen in einen Tiegel, glüht und wägt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte zeigt nachfolgende Tabelle:

Bestimmung der Kieselsäure in Kalkstein (Dolomit).

Nr.	Gehalt nach dem alten Verfahren	Gehalt nach dem neuen Verfahren
	%	%
1	2,5	2,60
		2,62
2	3,26	3,30
3	19,97	20,00
		20,08

II.

Bestimmung der Kieselsäure in Quarzit, Glas, Ton, Kaolin.

Für alle diese Substanzen gelang es, einen einheitlichen Analysengang auszuarbeiten. Man muß jedoch zum Gelingen der Bestimmung einen großen Überschuß von Soda-Pottasche anwenden und sehr hohe Temperaturen vermeiden, da sonst die Schmelze zu dickflüssig wird, schwer aus dem Tiegel ausfließt und sich schlecht von der Säure zerlegen läßt. Besonders zu beachten ist dieses bei Kaolin und Ton.

Man wägt 0,5 *g* der zu untersuchenden Substanz ab und schmelzt dieselbe im Tiegel mit 4–5 *g* der Soda-Pottasche-Mischung und 0,1–0,2 *g* Kaliumchlorat. Der Schmelzprozeß dauert bei Glas und Quarzit etwa 15 Minuten und bei Kaolin und Ton bis 30 Minuten. Die flüssige Schmelze

gießt man auf eine Porzellan-, Nickel- oder blanke Stahlplatte oder auch auf den Deckel des Platintiegels aus. Je dünner die ausgegossene Schmelzschicht ist, um so besser ist es. Nach dem Erkalten bringt man die Schmelze in ein Becherglas oder in eine Schale, übergießt sie mit 7—8 *ccm* konz. Salpetersäure, deckt schnell mit einem Uhrglas zu, und stellt das Gefäß nach Beendigung der ersten starken Reaktion auf ein Wasserbad, wobei man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab umrührt und zur Beschleunigung der Auflösung die Schmelze zerdrückt. Unterdessen gibt man in den Tiegel 2—3 *ccm* konz. Salpetersäure, legt den Deckel auf und befeuchtet nach Beendigung der ersten stürmischen Reaktion mit Hilfe eines Glasstabes die Wände des Tiegels mit der Säure, um alle daran haftenden Reste der Schmelze zu zerlegen und stellt den Tiegel, wenn die Schmelze sich schwer zerlegen läßt, auf ein Wasserbad oder auf eine warme Platte. Danach gibt man den Inhalt des Tiegels in ein Becherglas und wäscht den Tiegel mit wenig konz. Salpetersäure nach. Sollten sich am Rand des Tiegels noch Reste der Schmelze festgesetzt haben, so sind dieselben mit wenigen Tropfen konz. Salpetersäure zu entfernen. Nachdem die gesamte Schmelze zerlegt ist, setzt man 3—5 Tropfen konz. Salzsäure (zur Lösung der Sesquioxide) zu und erwärmt noch 10—15 Minuten auf dem Wasserbad. Dann spült man das Uhrglas und die Wände des Gefäßes mit heißem Wasser ab und fügt 15 *ccm* der heißen Gelatinelösung (siehe oben) zu und so viel Wasser, daß die angewendete Salpetersäure nicht weniger als um das 5fache verdünnt wird. Nach Zugabe der Gelatinelösung erwärmt man noch 5 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert sodann durch ein weisporiges Filter (das Filtrat soll dabei klar sein und nicht opalescieren), wäscht mit heißem, mit Salpetersäure (3:100) angesäuertem Wasser aus und bringt den noch feuchten Niederschlag mit dem Filter (die Spitze nach oben) in einen Tiegel, feuchtet ihn mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure an und verascht, indem man zuerst vorsichtig und dann bei der Temperatur der Gebläseflamme erhitzt. Die Filtration und das Auswaschen des Niederschlages läßt sich in 10—15 Minuten ausführen. Ist viel Gelatine zugegeben worden, so erscheint der geglühte Niederschlag hellgrau.

Die erhaltenen Werte zeigt nachfolgende Tabelle:

Nr.	Substanz	Gehalt nach dem alten Verfahren	Gehalt nach dem neuen Verfahren
		%	%
1	Quarzit	91,68	91,96
	„	91,68	91,80
	„	91,68	91,60
	„	91,68	91,62
	„	91,68	91,84

Nr.	Substanz	Gehalt nach dem alten Verfahren	Gehalt nach dem neuen Verfahren
		%	%
2	Glas	71,32	71,10
	"	71,32	71,00
3	"	72,25	72,00
4	"	71,24	71,24
	"	71,24	71,44
5	Weißer Ton	65,26	65,36
6	Ton	40,25	40,40
7	Kaolin	47,30	47,00
8	"	45,27	45,00
	"	45,27	45,36

Die Bestimmung der Kieselsäure in den untersuchten Objekten läßt sich in 2—2½ Stunden ausführen, und man erhält das Filtrat zur weiteren Untersuchung in 1,5—2 Stunden.

Vorläufige Versuche zeigten, daß die Zugabe der Gelatinelösung die Fällung der Sesquioxide durch Ammoniak im Filtrat nicht stört, doch haben wir genaue Untersuchungen in dieser Richtung nicht ausgeführt.

Zum Nachweis des Oxalat-Ions.

Von

N. A. Tananaeff und A. A. Budkewitsch¹⁾.

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Instituts.

[Eingegangen am 9. September 1935.]

N. A. Schilow²⁾ beschreibt einen, wenn auch schon lange bekannten, so doch interessanten Fall der kopulativen Oxydation von Oxalsäure und Indigo. Nach seinen Angaben „zeigt sich die Erscheinung darin, daß Oxalsäure die Oxydation von Indigo durch Chromsäure beschleunigt und dabei selbst oxydiert wird“. Ohne auf den Mechanismus der genannten kopulativen Oxydation einzugehen, stellt N. A. Schilow zweifelsfrei die Tatsache fest, daß „als besonders charakteristisch bei dieser Reaktion der Umstand erscheint, daß, einzeln angewandt, weder Indigo noch Oxalsäure mit Chromsäure reagieren, wodurch der Einfluß dieser Substanzen aufeinander als ein zweiseitiger erscheint und es folglich in diesem Fall schwer fällt, diejenige Substanz, die die Rolle des Acceptors oder des Induktors spielt, festzustellen.“

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

²⁾ Von den

Reaktionen kopulativer Oxydationen S. 153 (1903).

Um die Oxydation von Oxalsäure und Indigo zu demonstrieren, kann man in folgender Weise verfahren. Man gibt 1 *ccm* Oxalsäurelösung in ein Reagensglas und fügt 0,5 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung zu, wobei die Farbe der Lösung unverändert bleibt; die Oxalsäure reagiert also nicht sichtbar mit dem Bichromat. In ein anderes Reagensglas gibt man jetzt 0,5 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung, verdünnt mit Wasser bis zur Hälfte des Reagensglases und fügt 2–3 Tropfen Indigolösung hinzu, die man sich durch Verdünnen einer Kahlbaumschen Indigolösung (1:10) herstellt. Da auch hier die blaue Farbe bestehen bleibt, wird Indigo nicht durch Bichromat oxydiert.

Gießt man jetzt den Inhalt beider Reagensgläser zusammen, so verschwindet momentan die Blaufärbung. Der Indigo wird also oxydiert.

Die Tatsache dieser kopulativen Oxydation von Oxalsäure und Indigo beschlossenen wir zum Nachweis des Oxalat-Ions zu benutzen.

Die Versuche, die mit reiner Oxalsäurelösung ausgeführt wurden, zeigten, daß schon eine 0,0001 n-Oxalsäurelösung die Entfärbung des Indigos durch Bichromat hervorruft und daß die Schnelligkeit der Entfärbung in hohem Maße von der Konzentration der Oxalsäurelösung abhängt, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

Oxalsäurelösung <i>ccm</i>	Konzentration	Menge der Schwefelsäure	Schnelligkeit der Entfärbung
5	n-	3–4 Tropfen	momentan
5	0,1 n-	„ „	1 Minute
5	0,01 n-	„ „	nach 2–3 Min.
5	0,001 n-	„ „	nach 5–6 Min.
5	0,0001 n-	„ „	nach 10–12 Min.

Durch Versuche wurde festgestellt, daß die Entfärbung des Indigos durch Gegenwart von Schwefelsäure ums Doppelte beschleunigt wird, wobei aber zu bedenken ist, daß Bichromat in stärkerer Konzentration in Gegenwart von Schwefelsäure schon allein Indigo entfärbt. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß eine 0,1 n-Bichromatlösung nicht imstande ist, Indigo zu entfärben.

Beim Nachweis von Oxalsäure durch diese Reaktion wirken aber S'' -, SO_3'' - und S_2O_3'' -Ionen störend, da sie Bichromat reduzieren. Bei ihrer Anwesenheit verfährt man daher in der Weise, daß man 2–3 *ccm* der zu prüfenden Lösung mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure (1:4) versetzt, so daß die Lösung deutlich sauer reagiert, hierauf kocht man dieselbe bis zur völligen Entfernung des Schwefelwasserstoffs oder der schwefligen Säure. Sollte sich dabei durch Zersetzung von Thiosulfat viel Schwefel abscheiden, so filtriert man. Zu dem möglichst klaren Filtrat fügt man 0,01 n-Bichromatlösung zu, die in diesem Fall not-

wendig ist, um noch geringe, etwa verbliebene Spuren von S'' oder SO_3'' -Ionen zu oxydieren. In einem zweiten Reagensglas vermischt man 0,01 n-Bichromatlösung mit Indigolösung bis zur Blaufärbung. Dann gießt man beide Lösungen zusammen, wobei — wenn Oxalat-Ion zugegen ist — eine Entfärbung des Indigos eintritt; die je nach der Konzentration des Oxalat-Ions schneller oder langsamer erfolgt.

Bei 0,1 n-Oxalsäurelösung tritt die Entfärbung nach 1 Minute und bei 0,01 n-Oxalsäurelösung nach 1–2 Minuten ein.

Die Gegenwart von Jodiden verhindert den Nachweis des Oxalats, da aus denselben durch Bichromat Jod freigemacht wird. Sind daher solche zugegen, so fügt man zur Lösung eine genügende Menge Salpetersäure und darauf Silbernitratlösung zu, wobei ein Überschuß des letzteren zu vermeiden ist. Nach gutem Umschütteln filtriert man (ohne nachzuwaschen) und weist im Filtrat die Oxalsäure nach.

Als zweite Methode läßt sich auch die bekannte Entfärbung von Permanganat durch Oxalat benutzen. Hierzu fällt man am besten in bekannter Weise das Oxalat-Ion mit Calciumchlorid in essigsaurer Lösung, sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus und löst ihn durch Aufgießen von 0,5–1 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:4), indem man das Filtrat zur vollständigen Lösung des Niederschlages wiederholt auf das Filter zurückgießt, während etwa mitgefälltes Calciumfluorid ungelöst bleibt. Dann gibt man in der Wärme 1–2 Tropfen einer 0,01 n-Permanganatlösung zum Filtrat, die bei Anwesenheit von Oxalat-Ion dabei entfärbt werden. Auf diese Weise gelingt der Nachweis von Oxalat-Ion in 0,05 *ccm* einer 0,01 n-Lösung, d. h. von 0,03 *mg*, berechnet als krystallisierte Oxalsäure.

Aus der Anzahl der zugesetzten und entfärbten Tropfen der 0,01 n-Permanganatlösung läßt sich leicht der Gehalt an Oxalsäure berechnen. Zur Sicherheit ist es ratsam, beide genannten Reaktionen nebeneinander auszuführen, indem man den ausgefällten Niederschlag in der oben angegebenen Weise in Lösung bringt, diese dann in zwei Teile teilt und mit dem einen die Probe mit Bichromat und Indigo und mit dem anderen die mit Permanganat ausführt.

Schlußfolgerung.

1. Ein genauer Nachweis des Oxalat-Ions durch kopulative Oxydation (Entfärbung von Indigo mit Bichromat), sowie durch Entfärbung mit Permanganat wird angegeben.

2. Der Nachweis von Oxalat-Ion in Gegenwart anderer Anionen läßt sich in 15 Minuten ausführen.

3. Die Empfindlichkeit der Methode kann bis auf 0,03 *mg* (berechnet als krystallisierte Oxalsäure) in dem angewendeten Volumen gebracht werden.

Bemerkungen zu den spektralanalytischen Untersuchungen von W. Kraemer.

Von

Walther Gerlach, München.

[Eingegangen am 31. August 1935.]

Herr W. Kraemer¹⁾ gibt Analysenergebnisse an Chromnickelstählen, Ferrobor und ähnlichen Legierungen, die ungeheuer linienreiche Spektren haben. Die von ihm angegebenen Linien für die Legierungsbestandteile müssen größtenteils falsch identifiziert sein; denn es ist gar nicht möglich, sie mit der angegebenen Dispersion von anderen, besonders von Eisenlinien zu trennen. Ein krasses Beispiel für die Unmöglichkeit der Kraemerschen Analysen möge genügen: auf S. 402 wird in einem Ferrobor die Anwesenheit von Si an der (mäßig empfindlichen) Linie 3905,5 erkannt, auf S. 404 wird in einem Ferrophosphor Si aus vier ganz schwachen Linien bestimmt, während die starke 3905 ausdrücklich als fehlend bezeichnet wird! Die Erkennung von 54 Phosphorlinien im Spektrum des Ferrophosphors ist reine Phantasie, desgleichen die Behauptung (S. 90), daß bei einem Gehalt von 0,2% Se in Eisen 23 Selenlinien im Spektrum des kondensierten Funkens auftreten: in Wirklichkeit erscheint im Funkenspektrum nicht eine einzige. Solche irreführenden Veröffentlichungen sind im Interesse der Methode wie der deutschen Forschung zu bedauern.

Zu den Äußerungen von Herrn Gerlach möchte ich meinerseits bemerken, daß bei Verwendung eines Klein-Spektrographen, auf den ich damals leider angewiesen war, wegen der geringen Dispersion bei der Analyse linienreicher Spektren unter Umständen auch Irrtümer entstehen können. Aus diesem Grunde bin ich auch augenblicklich gerade mit Vorarbeiten zum Bau eines geeigneten großen Gitterspektrographen beschäftigt, mit dem die mit dem Klein-Spektrographen erhaltenen Resultate nachgeprüft werden sollen.

Nach mir inzwischen von befreundeter Seite zugegangener Mitteilung dürfte es sich bei den strittigen Linien von Phosphor, Selen und Silicium um solche von Eisen, Nickel oder Chrom handeln. Wenn danach gar kein Silicium vorhanden war, so erklärt sich auch das von mir beobachtete Fehlen der empfindlichen Linie 3905,52 Sil und ebenso die Tatsache, daß ich vermeintlich Linien von Phosphor, Selen und Silicium beobachtet hatte, obwohl sie nach H. Konen nur im Geißler-Rohr auftreten.

Dr. W. Kraemer.

¹⁾ Diese Ztschrft. 97, 14, 89, 401 (1934).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Dichtebestimmung. Die Bedeutung des absoluten sowie des gewöhnlichen spezifischen Gewichts für die Getreidechemie hat H. Engelke¹⁾ vor einiger Zeit erörtert. Unter dem absoluten spezifischen Gewicht s' ist dabei die Dichte des Kornes ohne die darin eingeschlossene Luft zu verstehen. Die Bedeutung des absoluten spezifischen Gewichts liegt vor allem darin, daß es einen gewissen Anhalt für den Klebergehalt und damit gleichzeitig für die Mehlausbeute ergibt, da das spezifische Gewicht der Stärke 1,509, das des Klebers 1,307 und das der „Schale“ 1,305 beträgt. Das gewöhnliche spezifische Gewicht wird mit s bezeichnet. Der Quotient s/s' ergibt daraufhin die Lagerungsdichte.

Nach der vom Verfasser ausgearbeiteten Methode kann die Bestimmung des absoluten spezifischen Gewichts wie folgt vorgenommen werden: Man verarbeitet 100 Gewichtsteile Schrot, 50 Teile Wasser und 5 Teile Hefe zu einem Teig, knetet diesen 2 Minuten lang, formt daraus eine Kugel und bringt diese in ein mit Wasser gefülltes verschlossenes pyknometerartiges Gefäß [Qualitätsuntersuchungsgefäß²⁾]. Die Wassertemperatur wird im Bereich des Gärtemperaturoptimums, z. B. bei 32,5° C konstant gehalten. Durch die Gärung dehnt sich die Kugel aus und ihr spezifisches Gewicht sinkt allmählich auf 1. Der Verlauf des Gewichtsverlusts wird durch eine automatisch aufzeichnende Waage gemessen und die Volumenvergrößerung durch das bis dahin ausgeflossene Wasser bestimmt. Die Errechnung des absoluten spezifischen Gewichts s' geschieht wie folgt.

Wenn die Teigkugel gerade im Wasser schwimmt, gilt $s = 1 = G/V_1$ und somit $G = V_1$. V_1 setzt sich zusammen aus $V_1 = V$ (ursprüngliches Teigvolumen) + V_2 (Volumenzunahme der Kugel). Daraus folgt $G = V + V_2$ und $s = G/(G - V_2)$. Wenn G_1 die Gewichtsteile Schrot und G_2 die Gewichtsteile der Hefelösung (D 1,005) bedeuten, gilt die Gleichung:

$$s = \frac{G_1 \cdot s' + G_2 \cdot d}{G_1 + G_2} = \frac{G}{G - V_2}$$

Daraus erhält man als Endformel:

$$s' = \frac{G^2}{G_1(G - G_2)} - \frac{G_2 \cdot d}{G_1}$$

Unter Zugrundelegung der oben gegebenen Zahlenwerte gilt

$$s' = \frac{24025}{100 \cdot (155 - V_2)} - 0,55.$$

¹⁾ Mühlenlaboratorium 4, 158 (1934). - ²⁾ D.R.P. ang. Hersteller Fa. Hugershoff, Leipzig.

Für die Bestimmung des gewöhnlichen spezifischen Gewichts kann entweder die Methode der Volumenverdrängung unter Verwendung von Xylol als Meßflüssigkeit oder die Schwimm-Methode dienen. Für Schnellbestimmungen nach dem Ersteren der beiden Verfahren wird im einzelnen die Verwendung eines Gerätes folgender Form¹⁾ vorgeschlagen. Ein weit-

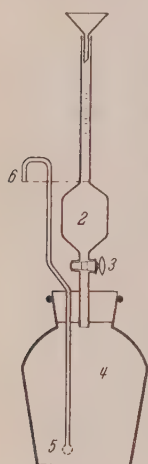


Abb. 42.

halsiges Gefäß 4 (Abb. 42) von etwa 10 l Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch diesen wird der Auslauf eines pyknometerähnlichen Gefäßes geführt, das aus einer Bürette 1, einem Meßraum 2 und einem Durchgangshahn 3 besteht. Das Sammelgefäß 4 wird mit Wasser bis zur Verbindungsstelle mit dem Meßgefäß gefüllt, das letztere mit Xylol und der Xylolspiegel durch Verschieben des Überlaufrohres bei 5 auf den Nullpunkt der Bürette 1 eingestellt. Nach Einwerfen von 50 g Körnern durch den Trichter in die Bürette 1 wird der Spiegel an der Skala abgelesen und aus einer Tabelle das spezifische Gewicht entnommen. Darauf öffnet man den Hahn 3, die Körner fallen in das Sammelgefäß 4, ein entsprechendes Volumen Wasser fließt bei 6 aus und der Xylolspiegel stellt sich selbsttätig wieder auf den Nullpunkt ein. Um ein Verstopfen des Überlaufrohres zu verhindern, ist bei 5 ein Siebkorb angeordnet. Mittels dieses Gerätes können nacheinander etwa 200

Doppelbestimmungen durchgeführt werden. Eine empfindliche Betriebsmethode für die Messung kleiner Dichteänderungen von Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser, die noch Unterschiede von $1 \cdot 10^{-6}$ und weniger erkennen läßt, hat H. Moser²⁾ beschrieben. Das Meßprinzip beruht darauf, daß in dem Wasser, dessen Volumen etwa 140 cm betragen soll, ein Schwimmer aus Glas untertaucht, dessen Lageänderung gegen die Spannung einer Platin-Iridiumfeder beobachtet wird. Das Gerät hat sich vor allem für die Untersuchung der Dichteänderungen von Wasser bei der Bestimmung des Verhältnisses der beiden Wasserstoffisotopen bewährt.

Nach E. Hofer³⁾ kann man ferner geringe Dichteunterschiede in Wasser wie folgt bestimmen. In das Wasser wird ein Schwimmer aus dünnwandigem Glas eingelegt, dessen Volumen durch Änderung des Außendruckes meßbar geändert werden kann. Zunächst ändert man die Dichte des Wassers sowie des Schwimmers durch Änderung der Temperatur, worauf die Feineinstellung durch Druckänderung erfolgt. Da bis zu einem Gehalt von 5% Deuteriumoxyd die Dichte gleich der von reinem Wasser ist, brauchen nur die Drucke gemessen zu werden, bei denen der Schwimmer in der gleichen Probe bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht ist. Die Genauigkeit der Methode beträgt $0,5 \cdot 10^{-6}$. Bei 20° entsprechen beispielsweise 7 cm Wasserdruck

¹⁾ D.R.G.M. 1314013; Hersteller Fa. Hugershoff, Leipzig. —

²⁾ Physik. Ztschrft. 35, 682 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3989 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. B 27, 467 (1934).

einer Dichteänderung von 0,000001; für die Durchführung genügen 10 ccm Wasser. Infolge von Deformationserscheinungen muß der Schwimmer jedoch von Zeit zu Zeit neu geeicht werden.

H. Brückner.

Thermometrie. Auf die Vorteile der elektrischen Temperaturmessung mit dem Platin-Hartglasthermometer gegenüber der Verwendung von Thermoelementen für den Temperaturbereich bis 550° hat W. Goedecke¹⁾ hingewiesen. Als zweckmäßigste Ausführungsform eines derartigen Widerstandsthermometers haben sich in Hartglas eingeschmolzene Drahtwicklungen aus physikalisch reinem Platin erwiesen, die entweder einfach oder zur Kontrolle auch als doppelte getrennte Thermometer ausgeführt werden. Der Temperaturkoeffizient beträgt bei derartigen Thermometern $3,88 \cdot 10^{-3}$ je Grad Celsius mit einer Toleranz von $\pm 0,3\%$. Die Abgleichgenauigkeit ist bei den Doppelthermometern mit $\pm 0,05\%$ vom Sollwert bei 0° kleiner als bei den Einfachthermometern ($\pm 0,15\%$).

Die Widerstandsfähigkeit von Chromnickelthermoelementen beim Eintauchen in Bronze (87% Cu, 6% Sn, 7% Zn) und Messing (63% Cu, 37% Zn) bei 1040° hat R. Hase²⁾ untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Chromnickeldraht infolge des Eindringens von geschmolzenem Metall in die sich bildenden Haar-Risse zerstört wird, während der reine Nickeldraht in der Bronze ohne Änderung der inneren Struktur noch rascher gelöst wird. Für die Temperaturmessung von geschmolzenen Metallen wird daher ein Thermolement folgender Bauart vorgeschlagen: In die Spitze eines Chromnickelrohres wird im Innern ein Nickeldraht angeschmolzen, der mit einem Quarzrohr isoliert wird. Um auftretende Spannungen beim Eintauchen des Elements in die Schmelze zu verhindern, muß man das Gerät vor dem Gebrauch auf einige hundert Grade erhitzen.

Die Methode der Umkehr der Natriumlinie zur Bestimmung von Flammentemperaturen hat W. T. David³⁾ nachgeprüft. Es zeigte sich, daß die hierbei gefundenen Flammentemperaturen oft erheblich höher sind als die wahren Temperaturen. Diese Abweichung scheint im einzelnen um so größer zu sein, je höher der Gehalt der Flammengase an Sauerstoff oder freiem Kohlenoxyd ist. Die Messungen wurden jedoch nur mit offenen Flammen und nicht mit solchen in Verbrennungsmotoren durchgeführt.

Photozellen können nach einer Mitteilung von H. J. Zetzmann⁴⁾ auf folgende Weise für Temperaturmessungen verwendet werden. Das von der Temperaturquelle ausgestrahlte Licht wird mittels eines Prismas zerlegt; ein bestimmter spektraler Teil, der auch im Infrarot liegen kann,

¹⁾ Elektrowärme 4, 278 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1588 (1935). — ²⁾ Russ.-deutsch. Nachr. Wiss. Techn. (russ.) Nr. 6, 15 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 2049 (1935). — ³⁾ Engineering 138, 475 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 754 (1935). — ⁴⁾ Arch. techn. Mess. 4, T 116 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1420 (1935).

wird herausgesiebt und seine zeitliche Intensitätsänderung gemessen. Die untere Grenze einer derartigen Temperaturmessung, die noch Schwankungen mit einem zeitlichen Abstand von 0,001 Sekunden zu erkennen erlaubt, liegt etwa bei 550°. Die temperaturabhängigen Emissionsschwankungen können nach den bekannten Gesetzen in auf einen schwarzen Strahler bezogene Temperaturschwankungen umgewertet werden. Einzelheiten über die Art der Verstärkerschaltung und die Auswahl der Photozellen finden sich in der Originalarbeit.

H. Brückner.

Thermische Analyse. Untersuchungen über das Vorhandensein von Umwandlungspunkten bei wasserfreien Natriummetaphosphaten mittels der differentiellen thermischen Analyse hat A. Boullé¹⁾ durchgeführt.

Mittels der thermischen Analyse haben kürzlich F. E. Pounder und I. Masson²⁾ den Schmelzpunkt der verschiedenen isomeren Dinitrobenzole sowie von Gemischen derselben bestimmt. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

H. Brückner.

Calorimetrie. Eingehende Untersuchungen über die Verbrennungswärme der Benzoesäure als Standard für calorimetrische Messungen haben R. S. Jessup und C. B. Green³⁾ im Bureau of Standards durchgeführt. Unter Normalbedingungen (3 g Säure, 3 g Wasser je 1 l Bombeninhalt und 30 at Sauerstoffdruck) wurde bei 25° die Verbrennungswärme reinster Benzoesäure (im Vakuum gewogen) zu 26419 intern. Joule/g (in Luft gewogen 26440 Joule/g) und bei 30° zu 26414 ± 6 Joule/g (im Vakuum), bzw. 26435 Joule/g (in Luft) ermittelt. Der Schmelzpunkt der Benzoesäure betrug 122,30₅°, das Schmelzen erfolgte innerhalb 0,095°, aus der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäuremenge ergab sich eine Reinheit von 99,98₃%. Für die Verbrennung in der Bombe wurden 0,7–2,0 g Benzoesäure verwendet, bei denen sich eine Temperaturerhöhung von 1,4–3,9° ergab, die molare Bildungswärme von Salpetersäure wurde bei 30° mit 63000 Joule (entspr. 15060 cal) eingesetzt. Die Bestimmung erfolgte adiabatisch mit einer Unsicherheit der Eichung von nur 0,015%, die Temperaturmessung mittels Platinwiderstandsthermometern; als Bombenmaterial diente Illium, eine Legierung aus Nickel, Chrom, Kupfer, Molybdän und Wolfram mit kleinen Mengen Mangan, Silicium, Aluminium, Eisen, Bor, Titan und Kohlenstoff.

H. Brückner.

Zur Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten kann nach Untersuchungen von R. Boxler⁴⁾ in zahlreichen Fällen die Schlierenprobe herangezogen werden. So tritt eine Schlierenbildung bei Zusatz reiner Flüssigkeiten zu einem mit Wasser verunreinigten Produkt bereits bei den in der Tabelle mitgeteilten Wassergehalten ein:

¹⁾ Compt. rend. **200**, 832 (1935). — ²⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1357. — ³⁾ Bureau Standards Journ. Research Paper **13**, Nr. 721, 469 (1934). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **59**, 68 (1935).

Geprüfte Flüssigkeit	Unterer erkennbarer Wassergehalt %
Äthylalkohol abs.	5
Glycerin doppelt dest.	2
Eisessig	1.5
Schwefelsäure, 99 %ig	1

Bei Chloroform läßt sich bereits eine Verunreinigung durch 1% Äthylalkohol erkennen.

Zur Schnellprüfung technischer Flüssigkeiten auf ihre Reinheit wird ein Tympuster mit dem zu prüfenden Lösungsmittel versetzt und die Ausbildung etwaiger Schlieren beobachtet. Im einzelnen können folgende Verunreinigungen erkannt werden:

Geprüfte Flüssigkeit	Verunreinigt durch	Empfindlichkeit*) %
Methanol	Wasser	5
Methanol	Aceton	5
Holzgeistsprit	Wasser	30
Holzgeistsprit	Holzgeist	5
Holzgeistsprit	Toluol	2
Butanol	Amylalkohol	4
Butanol	Wasser	5
Diacetonalkohol	Aceton	5
Aceton	Methanol	10
Aceton	Methyläthylketon	15
Methyläthylketon	Aceton	5
Diäthylketon	Aceton	5
Diäthylketon	Methyläthylketon	5
Methylanon	Methylcyclohexanol	10
Dioxan	Wasser	4
Äthylacetat	Alkohol	20
Butylacetat, 85 %ig	Butanol	5
Amylacetat	Amylalkohol	12
Äthylpropionat	Alkohol	5
Butylpropionat	Butanol	5
Butyllactat	Butanol	4

*) Unter Empfindlichkeit ist der niedrigste Prozentgehalt der Verunreinigung verstanden, der mit der Schlierenprobe noch nachgewiesen werden kann.

Es zeigt sich somit, daß die Schlierenprobe in vielen Fällen zur Reinheitsprüfung technischer Flüssigkeiten ausreichend ist, da schon geringfügige Konzentrationsänderungen und Verfälschungen erkannt werden können. H. Brückner.

Für die quantitative Bestimmung des Luftgehaltes in plastischem Ton oder porösen Körpern hat G. W. Lapp¹⁾ folgende Methode ausgearbeitet: Der poröse Körper wird mit einer Flüssigkeit in einem starkwandigen Cylinder durch einen dicht schließenden Kolben unter hohen hydrostatischen Druck gesetzt. Die mit einer Meßuhr beobachtete Bewegung des Kolbens ergibt dann ein Maß für das Volumen an komprimierter Luft und somit für den Porenraum des Prüfstückes. Beispiele über die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Porosität von schwach gebranntem Porzellan sowie der Luftabsorptionsfähigkeit eines Schlickers sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

Bei Anwendung der Devardaschen Methode²⁾ zur Nitratbestimmung haben J. Davidson und A. Krasnitz³⁾ vorgeschlagen, die bisher gebräuchliche Natronlauge durch Magnesiumoxyd zu ersetzen, da hierdurch das sonst lästige Stoßen und Schäumen der Lösung vermieden wird. Im einzelnen gibt man zu der Probe, die nicht mehr als 0,1 g Stickstoff enthalten soll, 200 ccm Wasser, 5 g Magnesiumoxyd, sowie 3 g, bei Schwermetallsulfate enthaltenden Materialien 5 g Devardasche Legierung zu und destilliert das gebildete Ammoniak etwa 2 Stunden lang in eingestellte Säure als Vorlage über. Bei Ammoniumsalze enthaltenden Proben wird zunächst nach Zugabe des Magnesiumoxyds das bereits vorhandene Ammoniak abdestilliert, die Lösung wieder mit weiterem Wasser verdünnt und erst das Nitrat reduziert. H. Brückner.

Die Anwendbarkeit des Formaldehyds zur Entfernung von Ammoniumsalzen im qualitativen und quantitativen Analysengang hat A. Hemmeler⁴⁾ besprochen. Nachteile dieser Methode sind vor allem die ungünstigen Eigenschaften des entstehenden Hexamethylenetetramins, dessen schwach basische Reaktion leicht zur Bildung von Additionsverbindungen, jedoch auch im sauren Medium zu einer Zersetzung und zur Bildung geringer Mengen Ameisensäure zu führen vermag. Hingegen ist die Verwendung des Formaldehyds zur Entfernung von Ammoniak wertvoll bei Untersuchungen auf Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium, da hierbei ein vorhergehendes Ausglühen des Ausgangsmaterials nicht notwendig ist. Weitere Mitteilungen hierüber werden in Aussicht gestellt. H. Brückner.

Die Einwirkung von Salzen mit langen Kettenmolekülen auf Indikatoren im Hinblick auf deren Valenztyp und Proteinfehler hat G. S. Hartley⁵⁾ untersucht. Unter Verwendung von Cetylpyridinium-

¹⁾ Journ. Americ. ceram. Soc. **17**, 204 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 290 (1935). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **33**, 113 (1894). — ³⁾ Ind Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 315 (1934). — ⁴⁾ Annali Chim. Appl. **24**, 364 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1275 (1935). — ⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **30**, 444 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1166 (1934).

bromid, Cetyltrimethylammoniumjodid und Natriumcetylsulfonat ergeben sich seifenähnliche Lösungen, die bei sehr geringen Konzentrationen einen sehr großen Einfluß auf die Färbung des Indikators ausüben. Dieser Effekt hängt von der elektrischen Ladung der Micellen und der Indikator-Ionen ab, wobei das Gleichgewicht jedoch nur selten gestört wird, wenn der Indikator in beiden Ionenformen mit der Micelle ein gleiches Vorzeichen aufweist. Wenn der Indikator dagegen in einer Form neutral ist, so erfolgt eine Gleichgewichtsverschiebung nach der sauren Seite hin, wenn die Micelle negativ geladen ist, hingegen eine Verschiebung nach dem alkalischen Gebiet, wenn die Micelle positiv geladen ist. Wenn beide Formen des Indikators ein anderes Vorzeichen als die Micelle aufweisen, so hängt die Verschiebungsrichtung von anderen spezifischen Faktoren ab.

H. Brückner.

Die Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen. Zu den Arbeiten von H. M. Partridge und Mitarbeitern¹⁾ über diesen Gegenstand hat Fr. L. Hahn²⁾ ausführlich Stellung genommen. Im einzelnen wird nachgewiesen, daß die in den besprochenen Arbeiten vorgeschlagenen neuen Methoden bei gleicher Genauigkeit durch einfachere ersetzt werden können.

H. Brückner.

Bestimmungen der Geschwindigkeit der Hydrolyse von Säureanhydriden bei 25° und 0° nach der Anilin-Wasser-Methode hat S. E. Vles³⁾ durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Säureanhydride sowie deren Temperaturkoeffizienten sind in der Originalarbeit einzusehen.

H. Brückner.

Den Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Dibrombernsteinsäure, bezw. Acetylglykolsäureanionen und Hydroxyl-Ionen hat A. von Kiss⁴⁾ untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in der Originalarbeit in graphischen Abbildungen und Zahlentafeln zusammengestellt; es kann auf diese verwiesen werden.

H. Brückner.

Molekulargewichtsbestimmung. Während Arsinsäuren in Campher unlöslich sind, hat G. Schuster⁵⁾ gefunden, daß Komplexe der Arsinoxyde mit Thioglykolanilid darin löslich sind und diese daher für genaue Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen werden können. Im einzelnen wurden Komplexverbindungen von Thioglykolanilid mit p-Tolylarsenit, p-Chloronitro-2-phenylarsenit, p-Aminophenylarsenit, Methylarsenit sowie mit o- und p-Nitrophenylarsenit hergestellt und untersucht.

H. Brückner.

Über die Verwendungsmöglichkeit von Cellophan im Dienste der Feuchtigkeitsmessung hat kürzlich E. Schweitzer⁶⁾ berichtet. Eine wesentliche Eigenschaft der Cellophanfolien ist deren große Durch-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **90**, 279, 287, 288 (1932); **95**, 49 (1933). —

²⁾ Mikrochemie **12**, 264 (1933). — ³⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **52**, 809 (1933). — ⁴⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. A **167**, 354 (1933). — ⁵⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 497 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, 11, 1337 (1934). — ⁶⁾ Naturwissenschaften **21**, 784 (1933).

lässigkeit für Wasserdampf. So hat sich gezeigt, daß Hygrometer, in dünne Cellophanfolien eingehüllt, nicht nur gegen Staub und Salzteilchen vollkommen geschützt sind, sondern auch infolge ihrer Gasdichtigkeit gegen viele andere in der Luft befindliche aggressive Agenzien. Die relative Feuchtigkeit gleicht sich im Innern einer Cellophanhülle rasch und vollkommen an die äußere Feuchtigkeit an, die Einstellung ist dabei nach 30 Minuten vollkommen beendet.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Cellophans ist sein hygroskopisches Verhalten. Normales, etwa 13,6% Glycerin enthaltendes Cellophan nimmt bei 100% relativem Feuchtigkeitsgehalt eines Gases etwa 20% Wasser auf. Wenn sich somit beispielsweise die relative Feuchtigkeit von 60 auf 61%, d. h. nur um 1% ändert, nimmt das Gewicht des Cellophans um 0,2% zu. Diese Gesetzmäßigkeit gilt für einen Temperaturbereich von -5 bis 60° . Cellophan eignet sich somit auch für die Herstellung von Gewichtshygrometern, wobei jedoch die Folien zuvor durch einige Feuchtigkeitsschwankungen künstlich gealtert sein müssen. Diese Eigenschaft des Cellophans kann für qualitative Untersuchungen derart verwendet werden, daß man es mit Kobaltchlorür tränkt. Entsprechend hergestellte, Kobaltchlorür enthaltende Folien zeigen bei einer Änderung der Feuchtigkeit um nur wenige Prozente eine deutliche und reversible Veränderung der Farbnuance und der Farbtiefe. Die Feuchtigkeitsmessung selbst erfolgt derart, daß man die imprägnierten Folien mit Standardfärbungen vergleicht. Hinsichtlich der Ultraviolettabsorption derartiger Folien gilt, daß die Durchlässigkeit für kleine Wellenlängen hier um so größer ist, je höher der Feuchtigkeitsgehalt der Folie ist.

H. Brückner.

Ein vierteiliges Gerät zur Untersuchung des Redoxpotentials in biologischen Systemen hat J. P. Baumberger¹⁾ beschrieben. Es sei auf die Originalarbeit verwiesen.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. D. Brzeziner.

Einen Kationen-Trennungsgang mit organischen Reagenzien zum Nachweis der gewöhnlichen Glieder des Ammonsulfidniederschlags haben L. Lehrman, H. Weisberg und E. A. Kabat²⁾ angegeben. Sie lösen den Ammoniumsulfidniederschlag in 12 *ccm* Königswasser, verjagen die Hauptmenge der Säure durch Eindampfen auf 1 *ccm*, verdünnen auf 20 *ccm* und fällen das Eisen mit Kupferron (in 6%iger Lösung). Das Fitrat wird mit 5 *ccm* 3 n-Salpetersäure 2 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 50 *ccm*, löst darin 3 g wasserfreies Natriumacetat und leitet Schwefelwasserstoff ein.

¹⁾ Journ. gen. Physiol. 17, 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1222 (1934). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 56, 1836 (1934).

Es fallen Co, Ni und Zn als Sulfide aus. Der Niederschlag wird mit 5%iger Ammonnitratlösung ausgewaschen.

Man übergießt ihn auf dem Filter mit 25 *ccm* siedender 1,5 n-Salzsäure. Die entstandene Lösung dampft man auf 10 *ccm* ein, filtriert wenn nötig, macht mit 3 n-Ammoniak eben alkalisch und fällt das Nickel mit einer gesättigten acetonischen Dimethylglyoximlösung. Braunfärbung des Filtrates zeigt Kobalt an. Man dampft bis auf 5 *ccm* ein, filtriert nach dem Abkühlen, macht mit 2 n-Essigsäure eben sauer und setzt ein gleiches Volumen 5%iger Oxinlösung in 2 n-Essigsäure zu. Ein gelber Niederschlag zeigt Zink an.

Das Filtrat von der Schwefelwasserstoff-Fällung, das Aluminium, Chrom und Mangan enthalten kann, versetzt man mit 15 *ccm* 3 n-Salpetersäure und dampft ein, bis man einen feuchten Rückstand erhält. Diesen behandelt man mit 20 *ccm* 10%iger Hexamethylentetraminlösung, kocht 3 Minuten und filtriert. Der das Chrom und Aluminium enthaltende Rückstand wird durch Erhitzen mit 20 *ccm* 2 n-Essigsäure gelöst. Die Lösung teilt man in 2 Teile. Den einen versetzt man nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volumen Oxinlösung. Ein gelber Niederschlag beweist die Anwesenheit von Aluminium. Der zweite Teil wird mit 5 *ccm* 3 n-Salpetersäure, 4 *ccm* 0,25 n-Silbernitratlösung und 1–2 g Ammoniumpersulfat versetzt und auf 5 *ccm* eingedampft. Nach dem Abkühlen filtriert man, falls notwendig, und prüft mit Wasserstoffperoxyd oder Diphenylcarbazid auf Chrom.

Das von dem Chrom- und Aluminiumniederschlag getrennte Filtrat macht man mit 6 n-Natronlauge alkalisch, versetzt es unter Umrühren mit 1–2 g Na_2O_2 in kleinen Portionen, erhitzt zum Sieden, filtriert und prüft den Niederschlag auf Mn entweder durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und KClO_3 oder durch Lösen in Salpetersäure und Oxydieren mit NaBiO_3 .

W. Fresenius.

Einen systematischen Gang zum Nachweis der Anionen hat A. Birulja¹⁾ angegeben. Der Verfasser teilt in fünf Gruppen ein; die erste Gruppe umfaßt die Anionen, die in Gegenwart aller anderen nachweisbar sind: BO_3''' , F' , SiF_6'' , ClO' und SiO_3'' . In der zweiten Gruppe stehen die durch Zinkhexamminchlorid oder -sulfat fällbaren Anionen, und zwar fallen schon in der Kälte aus S'' , $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$. Beim Eindampfen des Filtrates scheiden sich dann Verbindungen folgender Ionen aus PO_4''' , AsO_4''' und CO_3'' , sowie teilweise SO_3'' . Das Filtrat von dem so erhaltenen Zinkniederschlag wird mit Strontiumchloridlösung erhitzt und teilweise eingedampft. Es scheiden sich die Anionen der dritten Gruppe aus, nämlich SO_4'' , SO_3'' (Rest), BO_3''' , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$, $\text{C}_2\text{O}_4''$ und CN' . In der nach Abfiltrieren erhaltenen Lösung werden mit Silbersulfat die Anionen der vierten Gruppe gefällt: Cl' , Br' , J' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, CN' , NO_2' und $\text{CH}_3\text{COO}'$. Zur fünften Gruppe gehören die durch die genannten Reagenzien nicht gefällten Anionen (IO_3' , NO_3' , MnO_4' und MnO_4''). In den gemeinsam abgeschiedenen Gruppen

¹⁾ (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. (russ.) 3, 544 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 286 (1934).

werden dann die einzelnen Anionen nach bekannten Methoden nebeneinander nachgewiesen.

Demnach liegt also doch keine durchgehende Trennung aller einzelnen Anionen aus einer Ausgangssubstanz vor.

Im übrigen ist zu dem Vorschlag eine Reihe von Bemerkungen zu machen. Ich führe ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu erheben, in dieser Hinsicht folgendes an:

1. Bei der ersten Gruppe könnte doch CO_3'' ebensogut aufgeführt werden und würde sicherer gefunden, als wenn man es in dem mit ammoniakalischer Zinkchloridlösung erhaltenen Niederschlag sucht, da es in diesen schon durch Absorption aus der Luft gelangen kann. 2. Der Nachweis von SiO_3'' neben viel F' ist keineswegs einfach und sicher zu führen. 3. Verwendet man Zinkchlorid und Strontiumchlorid, so kann man im Filtrat nicht mehr auf Chlor prüfen, verwendet man Zinksulfat, so kann das Filtrat nicht mehr zum Nachweis ursprünglich vorhandenen SO_4'' -Ions dienen. 4. Das Silbersulfat, welches aus Rücksicht auf den im Filtrat zu führenden Nachweis von NO_3' angewendet wird, ist ein sehr viel weniger bequemes Reagens als AgNO_3 . 5. Essigsäure gibt mit Silbersalzlösungen nur in erheblich konz. Lösungen eine Fällung. Der vorgeschlagene Nachweis ist also durchaus unsicher. 6. Die angegebene Fällbarkeit von CN' durch SrCl_2 ist zweifellos ein Irrtum¹⁾. 7. Sicher wird eine Reihe von Reaktionen durch die Gegenwart der zur Abscheidung anderer Anionen zugefügten Reagenzien in ihrer Empfindlichkeit beeinträchtigt. Es liegt also auch hier abermals ein vergeblicher Versuch vor, einen systematischen Trennungsgang für Anionen aufzustellen. Auf die Schwierigkeiten, die dieses so oft versuchte Problem bietet, habe ich schon zu wiederholten Malen bei der Besprechung früherer Vorschläge hingewiesen.

W. Fresenius.

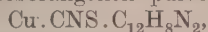
Kupfer. G. Tartarini²⁾ gibt an, daß $\alpha\alpha$ -Dipyridyl und Phenantrolin, die nach F. Blau³⁾ mit KupferII-salzen keine merklichen Farbenreaktionen liefern, unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln intensiv gefärbte komplexe Kupferverbindungen geben. Kupfersulfat-Kaliumrhodanid- und Dipyridyllösung geben einen hellgrünen Niederschlag. Erhitzt man diesen mit 10%iger NaHSO_3 -Lösung zum Kochen, so wird er rotbraun. Beim Abkühlen scheiden sich orange Krystalle von



aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind; in alkoholischer Dipyridyllösung lösen sie sich mit tieferer Farbe. Eine ammoniakalische, mit Hydrazinchlorid reduzierte Kupfersulfatlösung gibt, mit Dipyridyllösung zum Sieden erhitzt und mit Kaliumjodid versetzt, einen kristallinen roten Niederschlag von $\text{CuJ.C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, der sich in überschüssiger Dipyridyllösung mit roter Farbe löst.

¹⁾ Vergl. meine Ausführungen zu der analogen Angabe, daß CN' durch CaCl_2 gefällt würde, diese Ztschrift. **39**, 569 (1906) W. F. — ²⁾ Gazz. chim. ital. **63**, 597 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 252 (1934). — ³⁾ Monatsh. f. Chem. **19**, 683 (1898).

Mit Phenantrolin lieferten mit KCNS und NaHSO_3 versetzte CuSO_4 -Lösungen einen gelborangen pulverigen Niederschlag



der sich in überschüssiger Phenantrolinlösung mit blauer Farbe löst.

Eine CuSO_4 -Lösung gibt, mit Phenantrolin, $\text{KJ}^1)$ und NaHSO_3 erhitzt, dunkelblauviolette Krystalle $\text{CuJ} \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, die sich in Alkohol mit rotbrauner Farbe lösen.

Zum Nachweis des Kupfers mit einer Flammenreaktion empfiehlt P. Gabriel²⁾ der Bunsenflamme Tetrachlorkohlenstoff zuzuführen und die zu prüfende Substanz am Platindraht in die Flamme zu bringen. Es tritt dann eine charakteristische Blaufärbung der Flamme ein. Zur Ausführung der Reaktion befestigt man vor eine der Luftzuführungsöffnungen des Brenners einen Tiegeldeckel, auf den man ein mit Tetrachlorkohlenstoff getränktes Wattebäuschchen bringt.

Über die Löslichkeit des Kupfersulfids in Alkalipolysulfid haben R. Höltje und J. Beckert³⁾ Untersuchungen durchgeführt. Während Monosulfid das Kupfersulfid nicht merklich löst, wird die Löslichkeit stark durch die Schwefelungsstufe des Polysulfids beeinflusst und nimmt mit dem Gehalt an Polysulfid stark zu. Steigende Konzentration und Temperatur erhöhen ebenfalls die Löslichkeit. Kaliumpolysulfid löst stärker als das entsprechende Natriumsulfid. W. Fresenius.

Wismut. Zum qualitativen Nachweis von Wismut gibt C. Fr. Miller⁴⁾ folgende Reaktionen an:

1. Dimethylglyoxim oder α -Benzildioxim gibt in 1%iger alkoholischer Lösung auf Zusatz von Ammoniak einen gelben, beim Erwärmen krystallinischen Niederschlag, Blei, Nickel und Metalle, die unlösliche Hydroxyde bilden, dürfen nicht zugegen sein (Empfindlichkeit bis zu 1:100000).

2. Thioharnstoff gibt in neutralen oder schwach sauren Bi-Lösungen auf Zusatz von überschüssiger 25%iger Salpetersäure eine charakteristische Gelbfärbung, Eisen und Osmium stören (Empfindlichkeit 1:100000)

3. 2—5 Tropfen 0,01%iger Rhodaminlösung werden zu einer schwach salzsauren Wismutlösung gegeben, dann tröpfelt man bis zum Eintreten einer Trübung Ammoniak hinzu. Es entsteht ein tiefblauvioletter Lack (Antimon gibt eine ähnliche Reaktion) (Empfindlichkeit bis zu 1:200000).

E. Tommila⁵⁾ teilt mit, daß Alkalirhodanid, in großem Überschuß zugesetzt, in Wismutlösungen eine Gelbfärbung bewirkt, die bei Tageslicht noch bei 2 mg Bi/l sichtbar ist. Bei der Tüpfelmethode, bei der man nicht Papier verwenden soll, ist die Erfassungsgrenze 1 γ Bi. Grenzkonzentration 1:50000. Molybdän gibt ebenfalls Gelbfärbung. Durch

¹⁾ Im Zentralblattreferat steht, offenbar irrtümlich, nichts von KJ. —

²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 420 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **222**, 240 (1935). — ⁴⁾ Chemist-Analyst **23**, 8 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 289 (1934). — ⁵⁾ Suomen Kemistilehti [Act. chem. fenn.] **7**, B 79 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 643 (1934).

Ausschütteln mit Äther läßt sich die Störung beseitigen, da die Wismutverbindung darin unlöslich ist. Organische Säuren stören kaum, wohl aber Salpetersäure. Der große Überschuß von Rhodanid ist nötig, weil anderenfalls Quecksilber und andere Metalle dasselbe zu farblosen Komplexen binden können.

W. Fresenius.

Zur Unterscheidung von Zink und Cadmium kann nach Suzanne Veil¹⁾ die verschiedene Form der Reaktion mit Alkalichromat in Gelatine dienen. Bringt man auf eine Gelatineschicht je 1 Tropfen einer Zinksalz- und einer Chromatlösung in einem Abstand von 1–2 cm, so verbreiten sie sich in der Gelatineschicht. Beim Zusammentreffen entsteht eine Fällung, die eine charakteristische Streifung (wie ein Kamm) zeigt. Setzt man 1 Tropfen einer Zinksalzlösung auf eine mit Chromat imprägnierte Gelatineschicht, so entsteht um den Mittelpunkt, in dem sich ein Fällungskreis bildet, eine Anzahl scharf unterschiedener, konzentrischer Kreise. Mit Cadmium treten derartig geformte Fällungen nicht auf.

W. Fresenius.

Eine Ausfällung von Barium mit dem Schwefelwasserstoffniederschlag kann, wie W. T. Hall und R. B. Woodward²⁾ beobachteten, dann eintreten, wenn man in salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, bezw. wenn man die auf diese Weise nur einen schwach gelben Niederschlag liefernde Lösung mit Salzsäure eindampft, mit Salzsäure aufnimmt und erneut mit Schwefelwasserstoff behandelt.

(Diese Art des Vorgehens ist in einigen amerikanischen Anleitungen vorgeschlagen, um im Filtrat einer in der Kälte ausgeführten Schwefelwasserstoff-Fällung einer salpetersauren Lösung auf AsV zu prüfen.)

W. Fresenius.

Zum Nachweis von schwefliger Säure und von Schwefel in Form von SO_2 hat H. Freytag³⁾ ein neues Reagens vorgeschlagen.

Der Verfasser hat gemeinsam mit Adolf Müller⁴⁾ gezeigt, daß das 2-Benzylpyridin durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht zwei verschiedene Photoprodukte, ein gelbbraunes und ein grünes liefert. Das letztere entsteht bei Bestrahlung mit durch 3 mm starkes Fensterglas oder durch ebenso starkes Uviolschwarzglas filtrierten ultravioletten Strahlen. Dieses Produkt, zu dessen Herstellung Freytag⁵⁾ ein Verfahren angegeben hat, färbt sich unter der Einwirkung von SO_2 oder SnCl_2 rot.

Freytag empfiehlt die Herstellung von mit dem Produkt getränktem Reagenspapier (bezw. damit getränkten Seidenfäden). Setzt man dieses den Dämpfen verbrennender schwefelhaltiger organischer Verbindungen oder gerösteter Sulfide aus, so tritt auch bei kleinen Mengen Rotfärbung ein. Man bringt die zu untersuchende Substanz in eine schwach aufwärts geneigte Röhre, die kurz vor ihrem oberen Ende zur Rotglut erhitzt ist, und läßt die Dämpfe der organischen Substanz

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1358 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 478 (1934). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 67, 1477 (1934). — ⁴⁾ Naturwissenschaften 21, 720 (1933). — ⁵⁾ Tschechoslowak. Patent Anmeld P. 3609—34.

durch Sublimieren oder Destillieren in die heiße Zone treten. Sulfide erhitzt man direkt in der Röhre: durch den Luftstrom werden in beiden Fällen die SO_2 -Dämpfe gegen das vor das obere Ende gehaltene Reagenspapier getrieben.

Sulfitlösungen tpfelt man auf das grüne Reagenspapier. Noch empfindlicher ist der Nachweis, wenn man das Reagenspapier über die angesäuerte Sulfitlösung bringt [z. B. in dem von F. Feigl und P. Krumholz¹⁾ zum Fluornachweis angegebenen Apparat]. Unter letzteren Bedingungen gibt auch Thiosulfat die Reaktion. W. Fresenius.

Zum Nachweis von Jodat neben Chlorat und Bromat empfiehlt A. Vassiliou²⁾, die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Natriumsulfit unter Zusatz von etwas Chloroform zu schütteln. Es entsteht freies Jod, das die Chloroformschicht rotviolett färbt (Empfindlichkeit 1:200 000). Auf die gleiche Reaktion läßt sich auch eine Titrationsmethode gründen.

W. Fresenius.

Perjodat läßt sich nach den Beobachtungen von H. H. Willard und J. J. Thompson³⁾ neben Jodat durch Wismutnitrat nachweisen, das einen auch in starker Säure unlöslichen Niederschlag liefert, während Wismutjodat gelöst bleibt.

Ist ein sehr großer Jodatberschu vorhanden, so fllt man dessen Hauptmenge mit Bariumnitrat in schwach salpetersaurer Lösung und prüft das Filtrat mit Wismutnitrat auf Perjodat. So läßt sich noch 1 mg Perjodat-Ion neben 5 g Jodat-Ion in 100 ccm nachweisen. Der Nachweis kleiner Jodaten Mengen im Filtrat des Wismutperjodatniederschlags gelingt nicht ohne weiteres, weil der Niederschlag das Jodat adsorbiert. Es lassen sich aber 1,5 mg Jodat-Ion neben 5 g Perjodat-Ion in der Weise auffinden, daß man den Perjodatberschu mit Kaliumnitrat in der Wärme als KJO_4 ausscheidet und im Filtrat das Jodat mit Silbernitrat fllt.

W. Fresenius.

Eine Bestimmungsmethode des Tellurs mittels Pyridins teilen A. Jilek und J. Kota⁴⁾ mit. Sie gehen folgendermaßen vor: Zu der salzsauren Lösung des Tellurchlorids gibt man tropfenweise verdünntes Ammoniak zu, bis eine weiße Trübung auftritt. Diese wird durch geringen Zusatz von Salzsäure gelöst, worauf man auf 100 ccm verdünnt und aufkocht. Nun gibt man aus einer Bürette so viel wäßrige Pyridinlösung (1:3) hinzu, daß die Fllung wieder erscheint und ein Farbenumschlag gegen Methylorange zu beobachten ist. Der TeO_2 -Niederschlag wird nach 12stndigem Stehenlassen in einen Filtertiegel filtriert, mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen, bei 105–130° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Der Umrechnungsfaktor von TeO_2 auf Te ist 0,7995.

D. Brzeziner.

¹⁾ Mikrochemie Pregl-Festschrift S. 83 (1929). — ²⁾ Praktika 8, 252 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 287 (1934). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 56, 1827 (1934). — ⁴⁾ Collect. Trav. chim. Tchcoslovaquie 6, 398 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 442 (1935).

Über die Trennung des Nickels vom Kobalt mit Hilfe von Alkaliphosphaten haben H. Wünschendorff und P. Valier¹⁾ berichtet und als einzigen Ausgangspunkt des Schrifttums das Buch von Th. Swartz²⁾ genannt.

A. Colani³⁾ weist darauf hin, daß eine Anzahl Veröffentlichungen über diese Methode erschienen ist, die er bei dieser Gelegenheit anführt, und daß es genauere Verfahren für diese Trennung gibt.

Anschließend folgt an gleicher Stelle eine Entgegnung der obgenannten Autoren, in der sie ausführen, daß es ihnen in der Hauptsache daran gelegen habe, die genauen Bedingungen der Arbeitsweise festzulegen. Ferner hätte Swartz in seinem Buch Quellen nicht genannt, wie auch die modernen Lehrbücher die Methode nicht erwähnten.

D. Brzeziner.

Für die Elektroanalyse des Kobalts verwenden J. Guzmán und A. Rancano⁴⁾ besondere Anoden aus passiviertem Eisen, analog der früher von Guzmán⁵⁾ beschriebenen Nickelbestimmung. Die höchstens 1–1,5 g Kobalt (als Sulfat) enthaltende Lösung wird mit 40 g Ammoniumsulfat, 20 g Natriumsulfid und 75 ccm konz. Ammoniak versetzt und mit einer Stromstärke von 1,5–1,7 Amp. elektrolysiert. Die Dauer der Elektrolyse wird mit 1 Stunde angegeben.

D. Brzeziner.

Edelmetalle. Eine neue Methode der Silberbestimmung beschreibt P. Spacu⁶⁾. Zu der neutralen oder schwach salpetersauren Silberlösung wird Rhodankaliumlösung zugesetzt, bis sich der gebildete Niederschlag von Rhodansilber wieder aufgelöst hat. Sodann fällt man mit einer heißen konzentrierten Lösung von $[\text{Co en}_2(\text{CNS})_2]\text{CNS}$ ($\text{en} = \text{Äthylendiamin}$) das Silber als orangeroten, sich rasch absetzenden Niederschlag, der in einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit 1%iger, 5% des Reagenses enthaltender Rhodankaliumlösung, zuletzt mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Der Niederschlag wird im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und gewogen. Der Umrechnungsfaktor für $[\text{Ag}(\text{CNS})_2][\text{Co en}_2(\text{CNS})_2]\text{Ag}$ ist 0,2078.

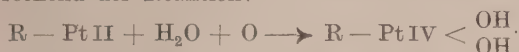
Die Trennung von Gold und Silber aus Cyanid- und Chloridlösungen gelingt nach Versuchen von M. Mladenović und V. Stajić⁷⁾ rasch durch folgende Fällung: Die etwa 0,1 g Gold und 0,15 g Silber enthaltende Lösung, die auf ein Volumen von 500 ccm verdünnt wird, versetzt man mit 20 ccm einer 10%igen Bleiacetatlösung oder der gleichen Menge Kupfersulfatlösung und erwärmt mit etwas Alkalisulfid schwach. Aus der Chloridlösung wird Gold leicht abgeschieden, wenn die durch Ammoniak neutralisierte Lösung bei Gegenwart von Kupfer- oder Bleisalz

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 85 (1934); vergl. diese Ztschrft. 99, 438 (1934). — ²⁾ Notions élémentaires d'analyse chimique qualitative, 2. éd. (1881). — ³⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1478 (1934). — ⁴⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. 31, 348 (1933). — ⁵⁾ J. Guzmán, An. Soc. Españ. Fis. Quim. 30, 433 (1932); vergl. diese Ztschrft. 96, 196 (1934). — ⁶⁾ Bull. Soc. Stiinte Cluj 7, 568 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3531 (1934). — ⁷⁾ Bull. Soc. chim. Yougoslavie 4, 207 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2255 (1934).

mit Alkalisulfid gefällt wird. Der Niederschlag wird zuerst dekantiert, dann aufs Filter gebracht und ausgewaschen.

Über eine Trennung von Iridium und Rhodium berichten B. G. Karpow und A. N. Fedorowa¹⁾. Dieselbe gründet sich auf dreimalige Abscheidung des Rhodiums aus der Chloridlösung beider Metalle durch Vanadiumchlorür (VCl_2) in Gegenwart von Quecksilberchlorid. Dabei wird das Rhodiumsalz zu Metall reduziert und mit dem Quecksilber amalgamiert, das Iridiumtetrachlorid hingegen wird nur zum Trichlorid reduziert und bleibt in Lösung.

Die Titration der zweiwertigen Platinverbindungen mit Kaliumpermanganat behandelt eine Studie von A. A. Grünberg und B. W. Pfitzzy²⁾. Die Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins entfärben sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat, entsprechend der Reaktion:



Versuche haben erwiesen, daß sich dieser Vorgang gut zur analytischen Bestimmung des Platins ausnutzen läßt, wobei große Genauigkeit bei rascher Ausführbarkeit hervorzuheben ist. Auch zur Überführung zweiwertiger in vierwertige Platinverbindungen bei präparativen Arbeiten ist diese Reaktion zu gebrauchen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

In Verfolg des gleichen Gegenstandes berichten dieselben Verfasser³⁾ über volumetrische Methoden in der Platingruppe. Sie haben neue Verfahren ausgearbeitet, die dahin gehen, potentiometrisch IrIII in Gegenwart von RhIII IrIV, Pt IV FeII und FeIII mit Permanganat, weiterhin potentiometrisch IrIV mit Hilfe des Mohrschen Salzes neben IrIII, PtIV, RhIII und FeIII zu bestimmen. Die Ermittlung von PtIV geschieht nach erfolgter Reduktion zu PtII mit salzsaurer Kupferchlorürlösung differentialpotentiometrisch mittels Permanganats. Schließlich werden noch PtII und IrIII nebeneinander mit Permanganat potentiometrisch titriert. Hinsichtlich der Einzelheiten und der aufgeführten Beispiele muß auf das Original verwiesen werden.

Bei der Analyse von Gold-Palladium-Silberlegierungen hat die trockene Methode meist unbefriedigende Ergebnisse geliefert. Da der überwiegende Teil dieser Legierungen unter Zurücklassung des Goldes in Salpetersäure löslich ist (falls der Goldgehalt nicht $\frac{310}{1000}$ übersteigt), wird von G. E. Lenk⁴⁾ die Scheidung auf nassem Weg empfohlen. Natürlich muß für genaue Bestimmungen der Goldrückhalt auf seine Reinheit geprüft werden. Das geschieht durch Lösen in Königswasser, dreimaliges Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, Abfiltrieren des sich etwa abscheidenden Chlorsilbers und Fällern des Goldes aus

¹⁾ Ann. Inst. Platine Mét. préc. (russ.) Nr. 11, 135 (1933); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1903 (1935). — ²⁾ Ann. Inst. Platine Mét. préc. (russ.) Nr. 11, 77 (1933); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1743 (1935). — ³⁾ Compt. rend. Acad. Sci. U. R. S. S. Ser. A. (russ.) 1933, S. 284; durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1743 (1935). — ⁴⁾ Metall u. Erz 32, 95 (1935).

einer 1% Salzsäure enthaltenden Lösung mittels schwefliger Säure. In dem eingeeengten Filtrat wird das Kupfer colorimetrisch ermittelt. Palladium ist in der Regel kaum im Gold eingeschlossen.

Für die Silberbestimmung ist das Gay-Lussac-Verfahren nicht anwendbar wegen des störenden Einflusses des Palladiums. Bei der Fällung des Silbers durch Salzsäure ist zu beachten, daß die Fällung in großer Verdünnung durch Zutropfenlassen höchstens 10%iger Salzsäure vorgenommen wird und lebhaftes Durchrühren geboten erscheint. Andernfalls erhält man ein palladiumhaltiges Chlorsilber. Hat sich die Flüssigkeit über dem Chlorsilber nach mehrstündigem Stehenlassen auf einem Wasserbad geklärt, so läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen, filtriert und wäscht mit 1%iger Salzsäure aus. Die Löslichkeit des Chlorsilbers muß bei genauen Analysen berücksichtigt werden; sie beträgt bei 21° C beispielsweise 0,0002 g AgCl im Liter.

Das im Filtrat vom Chlorsilber enthaltene Palladium wird mit Dimethylglyoxim gefällt. Man kann entweder diesen Niederschlag als solchen trocknen und auswägen, oder ihn veraschen, im Wasserstoffstrom zu metallischem Palladium reduzieren und dann wägen.

Auch für Gold-Palladium-Platin-Silberlegierungen hat Lenk eine Methode zusammengestellt. Erwähnt wird besonders, daß in Gegenwart von Platini- und Pallado-Verbindungen die Goldfällung mit schwefliger Säure wie auch mit Ferrochlorid nicht vollständig ist, während sie bei Abwesenheit dieser Oxydationsstufen in 2—3 Stunden vollkommen verläuft. Hervorgehoben wird der Vorteil der Fällung mit schwefliger Säure gegenüber der mit Ferrochlorid wegen der kürzeren Abscheidungsdauer, der Möglichkeit, heiß zu filtrieren, und der Abwesenheit störender Salze bei der späteren Fällung des Platins und Palladiums.

Die Fehlerquellen beim Probieren auf Metalle der Platingruppe erörtern W. Savelsberg und August Fischer¹⁾.

Während eine Oxydation des Goldes beim Treibprozeß nicht zu befürchten ist, verhalten sich die Platinmetalle ähnlich dem Silber, sie gehen leicht als Oxyde in die Bleischlacke. Außerdem besteht bei Platinmetallen die Neigung sich mit Eisen und den Metallen der Eisengruppe zu legieren. Wird die Schmelze in Eisentiegeln vorgenommen, dann kann ein Teil des vorhandenen Platins (bis zu 30%) von den Tiegelwandungen aufgenommen werden. Eisentiegel sind deshalb von vornherein zu vermeiden und dafür Ton- oder Graphittiegel unter Zusatz von Eisenfeilspänen zu verwenden. Beim Treiben ist zu beachten, daß bei größerer Treibhitze Osmium und Palladium flüchtig sind. Hingegen ist z. B. bei Gegenwart von Nickel eine Steigerung der Temperatur beim Treiben erforderlich. Deshalb ist es zu empfehlen, vorhandenes Nickel bei der Tiegelprobe durch reichlichen Zusatz von Sand, Soda und Borax oder einer Bleischlacke zu verschlacken. Die bei der ersten Tiegelschmelze erhaltene Schlacke muß man jedenfalls nochmals, mit Glätte und Borax gemischt, nachschmelzen und die Bleireguli vereinigen. Um dem störenden

¹⁾ Metall u. Erz **31**, 451 (1934).

Einfluß des Nickels zu begegnen, hat sich ein Vorschlag, Silber in Form des Nitrats oder als Metall zuzusetzen, bewährt. Die Menge soll das 15fache der vermuteten Platinmetalle betragen. Silber legiert sich nicht mit Nickel, nimmt die Platinmetalle auf und verhindert deren Verschlackung. Dadurch ist aber die Entfernung des Nickels aus dem Bleiregulus nicht behoben. Die Verfasser empfehlen, das Korn nicht ganz fein zu treiben, es erkalten zu lassen und in Salpetersäure zu lösen. Diese Lösung, die Silber, Blei, Palladium enthält, wird mit dem ungelösten Rückstand zur Trockne gebracht und bis zum Schmelzen des Silbernitrats erhitzt, wodurch die Edelmetallnitrats mit Ausnahme des Silbernitrats zersetzt werden. Nun wird mit Wasser aufgenommen und filtriert. Der Rückstand enthält das Gold und die Platinmetalle, die in bekannter Weise getrennt werden. Die Verfasser geben eine Anleitung hierzu, auf die verwiesen wird.

Über das Verhalten der Edelmetalle in Oxydschmelzen zeigt eine Arbeit von Ilja Westermann¹⁾ neue Gesichtspunkte für die Dokimasie. Die Edelmetalle behalten insbesondere bei hohen Temperaturen ihren „edlen“ Charakter nicht bei, sie erlangen dann eine Reaktionsfähigkeit, die zur Bildung von Oxyden führt. Letztere werden nun von den unedlen Metalloxyden aufgenommen. Die bekannten Verluste von Edelmetall durch Verschlackung sind ein Beispiel für eine derartige Reaktion.

Das Niederschmelzen von Edelmetall enthaltendem Gut mit Flußmitteln und Bleiglätte in einem Tiegel umfaßt zwei nacheinander verlaufende Prozesse. Zuerst beginnt die Reduktion der Glätte zu winzigen Metalltröpfchen, die die allmählich erweichende Masse durchsetzen und in dem Maße des Flüssigwerdens der Schmelze zu Boden fallen. Sodann beginnt die Phase der Entsilberung, durch Aufnahme des Silbers aus dem Silicat. Durch die in der Schmelze vorwaltende reduzierende Atmosphäre wird das Silberoxyd zu Silber reduziert und mit dem Blei legiert. Sobald sich das Blei aber am Tiegelboden abscheidet, wird die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der kleineren Berührungsfläche zwischen dem Blei und der Schlacke verringert.

Da somit die Entfernung des Edelmetalles aus dem Schmelzfluß gleichsam einen Extraktionsvorgang darstellt, folgt daraus für den Probierer, daß er diesen Prozeß möglichst lange ausdehnen muß. Mit anderen Worten, er muß den Beginn des Niederschmelzens durch allmähliches Ansteigen der Temperatur regeln. Ist aus irgend einem Grund das Niederschmelzen zu rasch erfolgt, so kann durch einen neuerlichen Zusatz von Glätte die Bestimmung gerettet werden. Zu dem gleichen Erfolg führen Kunstgriffe, wie sie (C. F. Plattner²⁾ (Zusatz von weicher Holzkohle) und (C. Schiffner³⁾ (Einstreuen von Kornblei) empfohlen haben.

D. Brzeziner.

¹⁾ Metall u. Erz 31, 29 (1934). ²⁾ Beitrag zur Erweiterung der Probierkunst, S. 35 (1849). ³⁾ Einführung in die Probierkunde, S. 88 (1912).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur. Josef Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1935. Preis RM. 20.—.

Vor 10 Jahren erschien an dieser Stelle¹⁾ eine ausführliche Arbeit Lindners über die maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse. Seit jener Zeit hat der Verfasser sich unermüdlich mit der Verbesserung der Methode beschäftigt und dabei alle für die Elementaranalyse in Betracht kommenden Fehlerquellen sorgfältig untersucht. Als Ergebnis dieser mühsamen und hingebungsvollen Arbeit liegt nunmehr das oben genannte Buch vor uns. Ganz abgesehen von der Frage, ob man das sicherlich durchaus zuverlässige maßanalytische Verfahren praktisch anwenden will, bietet das Buch jedem mit der Ausführung von Elementaranalysen Betrauten, reiche Anregung. Es bleibt nur zu wünschen, daß es auch tatsächlich gelesen und richtig ausgenutzt wird. Mancher Ärger über nicht stimmende Elementaranalysen wird dann vermieden werden.

L. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Zum Nachweis der Elemente in organischer Verbindung gibt H. Middleton²⁾ einen neuen Weg an. An Stelle von Alkalimetall oder Magnesiumpulver verwendet er Mischungen von Soda mit Zucker oder Zinkstaub.

I. Innige Mischung von wasserfreier Soda und $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts an Zucker.

Zur Ausführung der Reaktion benötigt man ein Glasröhrchen von etwa 6 cm Länge und 0,6 cm äußerem Durchmesser, dessen unterer Teil zu einer Kugel erweitert ist.

Von fester organischer Substanz vermischt man etwa die zweifache Menge eines Reiskornes mit der fünffachen Menge des Reagenses, bringt die Mischung in das Röhrchen und überschichtet mit dem Sodagemisch bis etwa 2,5 cm über der Erweiterung.

Bei flüssigen Substanzen gibt man 2—3 Tropfen in die Glasröhre und überschichtet mit der Mischung bis etwa 1,3 cm unterhalb der Mündung. Die gefüllte Röhre wird nun horizontal gehalten und in einer Flamme oberhalb der Mischung erhitzt. Allmählich wird unter Drehen die Mischung zur dunklen Rotglut erhitzt. Nun spannt man das Röhrchen ein und erhitzt weiter, indem man mit der Flamme immer näher an die Ausbauchung herankommt. Die Hauptsache ist, daß etwa sich bildende Dämpfe die rotglühende Schicht der Mischung passieren müssen. Nachdem man endlich die ganze Röhre 1 Minute oder länger rotglühend gemacht

¹⁾ Diese Ztschrft. 66, 305 (1925). — ²⁾ Analyst 60, 154 (1935).

hat, taucht man sie in 10 *ccm* Wasser. Nach dem Erhitzen der Lösung filtriert man.

Prüfung auf Schwefel. Ein brauner oder schwarzer Niederschlag entstand beim Zugeben von einem Tropfen Bleiacetatlösung zu 1 *ccm* des obigen Filtrats bei etwa 50 schwefelhaltigen Verbindungen.

Prüfung auf Stickstoff. Eine tiefblaue Lösung oder einen eben solchen Niederschlag gaben bei der Berlinerblau-Reaktion folgende Verbindungen: p-Nitrotoluol, m-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, Trinitrotoluol, o-Nitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, Harnsäure, Coffein, Theobromin, Theophyllin, Barbitursäure, Phenylbarbitursäure, Harnstoff, Harnstoffnitrat, -chlorhydrat und -oxalat, Äthylurethan, Oxamid, Succinamid, Chloralformamid, Thioharnstoff, Glycin, Hippursäure, Hexamin, Aceton-Semicarbazon, Antipyrin und Amidopyrin.

Mit einer Anzahl anderer Verbindungen wurden grüne Lösungen erhalten, die als eine empfindliche Reaktion auf Stickstoff anzusehen sind.

Bei negativem oder zweifelhaften Ausfall muß eine Mischung von Zinkstaub und wasserfreier Soda angewendet werden (Siehe unter II).

Negative Resultate wurden erhalten bei Verbindungen, welche neben Stickstoff noch Schwefel enthalten.

Prüfung auf Halogene. Es wurden untersucht 40 chlorhaltige, 15 bromhaltige und 6 jodhaltige organische Verbindungen.

II. Innige Mischung von Zinkstaub und seinem halben Gewicht an wasserfreier Soda.

Diese Mischung wird nur angewendet, wenn das Soda-Zuckergemisch bei der Prüfung auf Stickstoff ein negatives Resultat gibt.

Es werden die Resultate einer Prüfung auf Stickstoff nach dem Berlinerblau-Verfahren von 220 Verbindungen, welche den verschiedensten Klassen angehören, angeführt. Aus der Aufzählung ist ersichtlich, daß dabei Chlor und Schwefel nicht stören.

Zum Nachweis des Schwefels kann man wie folgt verfahren: Nach dem Abkühlen des heißen Röhrchens in Wasser erhitzt man den Inhalt zum Sieden und dekantiert durch ein Filter. Zu dem Rest im Gläschen, der unlösliches Zinksulfid enthält, wenn Schwefel in der organischen Verbindung vorhanden war, fügt man 10 *ccm* verdünnte Salzsäure und legt ein Filterpapier, auf dessen Mitte ein Tropfen Bleiacetatlösung gegeben wurde, darauf. Ein stark dunkelbrauner Fleck zeigt Schwefel an.

Vorzüge der Alkali-Zucker- und Alkali-Zinkmischungen:

1. Die Mischungen können schnell hergestellt werden.
2. Es kann auch die Prüfung sehr flüchtiger Substanzen vorgenommen werden. Z. B. Äthylbromid (F.P. 38°).
3. Die Reaktion verläuft sehr ruhig, auch dann, wenn Nitrate oder Polynitroverbindungen vorliegen. Eine Ausnahme bilden nur Pikrinsäure und ihre Salze.

Pikrinsäure oder Pikrate schleudern die Mischung heraus ohne Schaden anzurichten, so daß man sie schon daran erkennen kann.

4. Das Werfen der heißen Röhre in Wasser ist mit weniger Gefahren

verbunden, als wenn Alkalimetall oder Magnesiummischung angewendet worden wäre.

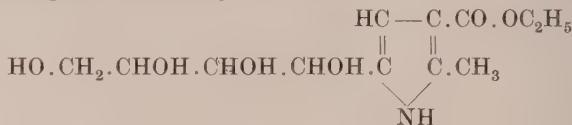
5. Es bilden sich keinerlei Cyanide, wenn jede Mischung für sich erhitzt wird.

6. Die Alkali-Zinkmischung hat den großen Vorteil, daß die Prüfung auf Stickstoff auch bei Gegenwart von Schwefel positiv ausfällt. Bei 30 Substanzen, die neben Stickstoff noch Schwefel enthielten, wurde weder Sulfid noch Rhodanid in dem alkalischen Filtrat gefunden, sondern nur das aus dem Stickstoff stammende Cyanid.

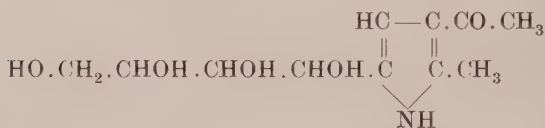
O. Frhr. v. Lupin.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Über eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Glucosamin und Chondrosamin berichten L. A. Elson und W. Th. J. Morgan¹⁾, nachdem sie festgestellt haben, daß die Methode von F. Zuckerkandl und Luise Messiner-Klebermass²⁾ zu ungenau ist. Die neue Methode beruht darauf, daß Glucosamin mit Acetessigester oder Aceton in alkalischer Lösung zunächst zu Pyrrolderivaten



oder



kondensiert und erst dann in saurer Lösung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu einem beständigen roten Farbstoff kondensiert wird. Acetylaceton ist besser geeignet als Acetessigester. Reagenzien: Acetylacetonlösung: 1 *ccm* des Diketons in 50 *ccm* 0,5 n-Sodalösung lösen und im Eisschrank aufbewahren. Das Reagens ist nur 4–5 Tage haltbar. – 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd [P. Ehrlich³⁾] in 30 *ccm* Alkohol und 30 *ccm* konz. Salzsäure lösen. – Zum Vergleich verwendet man eine Lösung von 10 mg Glucosaminhydrochlorid je *ccm*, die im Eisschrank aufzubewahren ist. Die Analysenlösung soll 0,5–3 mg Glucosaminhydrochlorid enthalten.

Ausführung: Die Analysenlösung wird mit 1 *ccm* Acetyl-Acetonlösung versetzt; mit 1 *ccm* Wasser nachgespült, 15 Minuten auf 100° erhitzt, abgekühlt, mit Alkohol auf etwa 8 *ccm* aufgefüllt, mit 1 *ccm* Ehrlichs Reagens versetzt und mit Alkohol auf 10 *ccm* aufgefüllt. Die volle Farbtintensität ist bereits nach 15–20' erreicht. Fehler < 5%. Zucker und Aminosäuren stören nicht, auch nicht Tryptophan, dagegen

¹⁾ Biochemical Journ. **27**, 1824 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1592 (1935). — ²⁾ Biochem. Ztschrft. **236**, 19 (1931). — ³⁾ Pharm. Zentralhalle **46**, 89 (1905); vergl. auch diese Ztschrft. **45**, 403 (1906).

andere Pyrrol- und Indolderivate, ferner N-Acetylglucosamin und N-Acetylchondrosamin. Auch 1-Aminoglucose gibt dieselbe Farbenreaktion.

O. Frhr. v. Lupin.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Chlor im Benzaldehyd des Handels gibt es nach C. G. Daubney¹⁾ zwei Methoden: 1. Die nasse Oxydation mit Schwefel- und Salpetersäure und 2. die Verbrennung des Benzaldehyds in einer Lampe und Prüfung der Verbrennungsgase auf Chlor.

1. M. Salamon²⁾ und später Th. H. Faust und Th. Spängler³⁾ behandeln eine abgewogene Menge Benzaldehyd mit einem Gemisch von konz. Schwefel- und Salpetersäure, destillieren und fangen die Dämpfe in Silbernitratlösung auf. Die Firma Schimmel & Co.⁴⁾ hat aber festgestellt, daß auf diese Weise das am Kern sitzende Chlor nicht restlos erfaßt wird.

2. Die Firma Schimmel & Co. bevorzugt die Verbrennungsmethode. Diese besteht in der Hauptsache darin, Benzaldehyd in einer entsprechenden Lampe zu verbrennen und die Verbrennungsgase in 0,02 n-Natriumhydroxydlösung aufzufangen und das Chlor als Chlorsilber zu bestimmen. Ein Nachteil dieser Methode besteht in der Gefahr, daß große Teile des Chlors als Chlorat oder Hypochlorit in Lösung gehen und sich damit dem Nachweis und der Bestimmung entziehen.

Daubney hat nun folgende Methode ausgearbeitet:

Benzaldehyd wird in einer Lampe von Richardson⁵⁾ in einem über Silberdrahtnetz streichenden und dabei chlorfrei gemachten Luftstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase werden nun über ein zweites Drahtnetz aus Silber geleitet, wobei sich Chlorsilber bildet. Dieses Chlorsilber wird mit verdünntem Ammoniak heruntergelöst und in bekannter Weise bestimmt.

Die Bestimmung kann so lange ausgedehnt werden, bis sich wägbare Mengen Silberchlorid gebildet haben. Vor allem ist darauf zu achten, daß keine rußende Flamme entsteht.

Die beiden Silberdrahtrollen werden mit Ammoniak gereinigt, gewaschen, schwach geglüht und dann in Quarzröhren eingeführt.

Die Lampe wird mit Benzaldehyd gefüllt, der Docht so eingestellt, daß er eine kleine Flamme gibt, und das Ganze gewogen. Daraufhin wird die Lampe mit den beiden Quarzröhren verbunden, welche vor Anstellung der Saugpumpe auf Dunkelrotglut erhitzt werden.

Wenn genügend Benzaldehyd verbrannt worden ist, entfernt man die Lampe und wägt zurück. Das Rohr mit der Silberdrahtrolle B wird nach dem Erkalten gesäubert, in einem Probierrohr 3mal mit je 1,5 *ccm* Ammoniak (D 0,88) behandelt und mit 5 *ccm* Wasser nachgewaschen. Die verdünnte ammoniakalische Lösung wird mit geringen

¹⁾ Analyst 60, 29 (1935). ²⁾ Perf. and Ess. Oil Record, 8, 41 (1917).

³⁾ Chem. Ztg. 49, 724 (1925); vergl. diese Ztschrift, 74, 317 (1928).

⁴⁾ Schimmels Ber. 1919-1926; vergl. auch diese Ztschrift, 61, 364 (1922).

— ⁵⁾ Journ. Inst. Petr. Tech. 7, 26 (1921).

Mengen Salpetersäure angesäuert und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Das Chlorsilber wird zur Wägung gebracht.

In der Originalarbeit angeführte Beleganalysen geben ausgezeichnet übereinstimmende Werte. Die einem Bittermandelöl zugefügten Mengen Chlor in Form von o-Chlorbenzaldehyd (z. B. 0,013%) wurden restlos wieder gefunden (0,014%).

Bittermandelöl zeigt einen Chlorgehalt von ungefähr 0,001%, Benzaldehyd des Handels einen solchen von 0,005–0,03%, während technischer Benzaldehyd einen solchen von 0,4% aufwies.

O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten. Über ungarische Schweinefette berichtet St. Kron¹⁾. Der Verfasser fand, daß der Wassergehalt von ungarischen Markenschweineschmalzen Durchschnittsschwankungen von 0,07–0,12% aufwies. Kaum 25% der untersuchten Proben wiesen Säuregrade von 1 oder darüber auf. 2–14% der Proben zeigten Differenzahlen nach Polenske unter 18,5, so daß eine Beurteilung auf Grund dieser Zahlen nicht in jedem Fall möglich war. Da bei den Proben eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der Fettsäuren nach Bömer feststellbar war, hält es der Verfasser für zweckmäßig, die Grenze des Talgnachweises höher festzulegen.

S. Neogi²⁾ schlägt eine rasche Mikromethode zum Nachweis von Leinöl in fettem Senfsamenöl, das als Speiseöl in Indien weitgehend verwendet wird, vor: 0,04–0,06 g (1 Tropfen) des Öles werden auf einem fettfreien Objektträger zu einem Film ausgebreitet. Dann bringt man den Objektträger 20–25 Minuten in eine Bromatmosphäre. Darauf läßt man an der Luft liegen, um den Bromüberschuß zu verjagen. Man beobachtet nun die physikalische Beschaffenheit des Films, legt ihn auf einen Glastrog und bedeckt ihn mit einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Petroläther. Man rührt jetzt mit einem Glasstab durch und beobachtet, ob sich ein weißer Niederschlag gebildet hat, aus dessen Menge auf den Gehalt an Leinöl geschlossen werden kann. Senfsamenöl gibt hierbei keinerlei Niederschlag. Das gleiche gilt von Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Kapok- und Mowrahöl. Niederschläge lieferten nur Leinöl, gekochtes Leinöl und Fischöl. Schon eine Beimengung von 5% Leinöl lieferte eine Fällung. Der Verfasser gedenkt die Reaktion noch quantitativ auszugestalten.

Zum Nachweis von Margarine und gehärteten Fetten empfiehlt J. Peltzer³⁾ ein einfaches Vakuum-Ester-Verfahren, das auf der Umesterung von 5 g Fett und Äthylalkohol zu Fettsäureäthylester und

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 636 (1934). — ²⁾ Analyst **60**, 91 (1935). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 529 (1934).

nachfolgender Fraktionierung der Ester im Vakuum von 14 mm und auf der Bildung der Differenz zwischen der Verseifungszahl des Rückstandes und der ersten Fraktion beruht. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: 5 g Fett werden mit 50 ccm 96%igem Alkohol und 1 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad verseift. Nach dem Erkalten und Neutralisieren wird die Hauptmenge an Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser und Äther in einen Scheidetrichter gespült. Die Ätherlösung wird 3—4mal mit Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wird in einem gewogenen Destillationskölbchen von Äther befreit. Die Ätherreste werden durch Evakuieren entfernt. Dann wird die Estermenge gewogen. Von der Gesamttermenge destilliert man $\frac{1}{4}$ bei 14 mm Druck im Ölbad ab in ein gleichfalls gewogenes, herzförmiges Destillierkölbchen (10 ccm), indem man die Tropfenzahl kontrolliert (30 Tropfen = 1 g). Vom Rückstand destilliert man nochmals $\frac{2}{4}$ der Estermenge in ein gewöhnliches Kölbchen ab. Aus dem 10 ccm-Kölbchen destilliert man wiederum $\frac{1}{4}$ der Menge ab, und zwar direkt auf den Boden eines Verseifungskölbchens. Von dieser Fraktion und dem Destillationsrückstand, den man nach Abdestillieren von $\frac{1}{4}$, bzw. $\frac{2}{4}$ der Menge erhalten hat, bestimmt man die Verseifungszahl. Während Schweineschmalz und Rinderfett zwischen den Verseifungszahlen von Rückstand und erster Fraktion Differenzen von 10—15,6 aufwiesen, zeigte Margarine Werte von 65,6—96,8, gehärteter Tran 58,8, Butterfett 114,6 und Butterfett mit 50% Margarinefett 78,5. Die Grenzwerte müssen durch viele Untersuchungen festgelegt werden. Ergänzende Mitteilungen über die Beurteilung der Verseifungszahlwerte gibt der Verfasser in einem Nachtrag¹⁾.

Eingehend haben sich J. Großfeld und J. Peter²⁾ mit dem Nachweis von Margarine und gehärteten Ölen in Lebensmitteln befaßt. Die zur Zeit in Deutschland im Handel befindliche Margarine läßt sich am besten an ihrem Gehalt an gehärteten Fetten erkennen, da das früher weitgehend verwendete Cocosfett und auch ähnliche Fette als Rohmaterial in den Hintergrund getreten sind. Die Verfasser empfehlen zum Nachweis der gehärteten Öle ein Halbmikroverfahren, zu dem 500 mg Fett benötigt werden. Die Methode beruht darauf, daß der aus alkoholischer Lösung erhaltene Bleiniederschlag ohne Abtrennung der Fettsäuren in alkoholischer Essigsäure gelöst und in der Lösung der Isoölsäuregehalt bestimmt wird. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: 500—550 mg Fett werden in einem 50 ccm-Erlenmeyerkolben mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge [40 ccm Kalilauge (D 1.5) + 40 ccm Wasser mit 95%igem Alkohol zum Liter aufgefüllt] am Rückflußkühler verseift. Die Seifenlösung wird dann mit 20 ccm alkoholischer Bleiacetatlösung (50 g Bleiacetat + 5 ccm 96%ige Essigsäure mit 80%igem Alkohol zum Liter gelöst), 1 ccm 96%iger Essigsäure und 3 ccm Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird durch Erhitzen am Rückflußkühler gelöst. Man läßt nunmehr verschlossen 2 Stunden bei 20° stehen, saugt dann

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 530 (1934). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 345 (1934).

den Niederschlag in einen Glasfiliertiegel ab und wäscht mit 11 bis 12 *ccm* Alkohol von 70 Vol.-% nach. Nach scharfem Absaugen wird der Tiegel mit dem Boden nach oben in einen Extraktionsapparat geschoben, der Filterboden mit 0,6 *ccm* 96%iger Essigsäure durchfeuchtet und dann mit 20 *ccm* Bleiacetatlösung durch kräftiges Kochen extrahiert, bis der Niederschlag gelöst ist. Zur noch heißen Lösung gibt man 2 *ccm* kaltes Wasser, schüttelt kräftig und bringt einen etwa entstehenden Niederschlag durch Erhitzen in Lösung. Darauf läßt man wiederum 2 Stunden bei 20° verkorkt stehen, saugt die abgeschiedenen Bleisalze der festen Fettsäuren wieder ab und wäscht mit 12 *ccm* Alkohol von 70 Vol.-% nach. Nach scharfem Absaugen wird der Tiegel mit 20 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen 95%igem Alkohol und 96%iger Essigsäure extrahiert. Die noch heiße Lösung der Bleisalze wird unter Nachspülen mit 10 *ccm* Alkohol-Essigsäuregemisch in einen 400 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht; darin wird nach B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedman¹⁾ die Jodzahl bestimmt. Hierzu setzt man 20 *ccm* alkoholische annähernd 0,2 n-Jodlösung zu, mischt, versetzt mit 200 *ccm* Wasser und schüttelt um. Nach einigen Minuten titriert man den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. Als Blindversuch behandelt man 30 *ccm* des Alkohol-Essigsäuregemisches in entsprechender Weise. 1 *ccm* 0,1-Thiosulfatlösung entspricht 14,12 *mg* Isoölsäure. Bei Speisefetten wurden im Mittel folgende Isoölsäuregehalte ermittelt:

Hartfette	28,0	Rinderfett	1,1
Margarinefett	7,3	Hammelfett	1,5
Butterfett	0,9	Kakaofett	0,3
Schweinefett	0,3		

Bei Mischungen von Kakaofett und Hartfetten lassen sich noch 1—2% Hartfett an einer Erhöhung des Isoölsäurewertes erkennen. Die Isoölsäuregehalte von Butterfett sowie Rinds- und Hammelfett stören erst, wenn mehr als 20%, bzw. 10% Butterfett oder Rinds-, bzw. Hammelfett vorhanden sind. Zur Identifizierung des Fettes von Backwaren ziehen die Verfasser neben dem Isoölsäuregehalt die Buttersäurezahl und die Gesamtzahl heran.

Mit dem Nachweis und der Bestimmung der Sauerstoffanlagerungsprodukte in Fetten und Ölen auf jodometrischem Weg haben sich J. Gangl und W. Rumpel²⁾ befaßt. Sie bedienen sich zur Erkennung der peroxydischen Verbindungen verdorbener Fette der Jodstärkereaktion. Zum qualitativen Nachweis wird folgende Arbeitsmethode vorgeschlagen: 5 *ccm* klares Fett werden mit 1 *ccm* 5%iger methylalkoholischer Kaliumjodidlösung unter Umschütteln kurz aufgekocht und sodann mit 10 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Stärkelösung geschüttelt. Frische Fette bleiben dabei farblos, verdorbene geben mehr oder weniger starke Blaufärbung. Allerdings bemerken die Verfasser, daß wegen der Empfindlichkeit der Reaktion von einer Verdorbenheit erst gesprochen werden kann, wenn tiefe Blaufärbung vorliegt. Aus

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 334 (1924); vergl. diese Ztschrft. **72**, 65 (1927). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 533 (1934).

diesem Grund haben die Verfasser die Methode zu einer quantitativen Bestimmung in Form der Bestimmung der Verdorbenheitszahl ausgearbeitet: 10 g Fett (bei starker Verdorbenheit 5 g) werden in einem 200 *ccm*-Jodzahlkolben mit 5 *ccm* propylalkoholischer Kaliumjodidlösung (4,4 g KJ in 1 l Propylalkohol) und 2 Tropfen Eisessig versetzt. Durch Eintauchen in ein Wasserbad hält man 10 Minuten, bei stark verdorbenen Fetten 5 Minuten, bei 50°, wobei öfters umzuschütteln ist. Man säuert dann mit 20 *ccm* Salzsäure (1:1) an, mischt und filtriert durch ein angefeuchtetes Filter unter Nachspülen mittels der gleichen Salzsäure. Das Filtrat wird nach Zusatz von 10 *ccm* 10%iger Kaliumcyanidlösung und 3 Tropfen Stärkelösung (2 g lösliche Stärke werden nach I. M. Kolt-hoff mit 10 mg Quecksilberchlorid und etwas Wasser zu einem Brei verrieben. Den Brei bringt man in 1 l kochendes Wasser) mit 0,01 n-Jodat-lösung bis zur Entfärbung titriert. Die Kaliumjodidlösung wird in der Weise eingestellt, daß man 5 *ccm* davon mit 20 *ccm* Salzsäure (1:1) an-säuert und nach Zusatz von 10 *ccm* Kaliumcyanidlösung sowie etwa 3 Tropfen Stärkelösung (s. oben) mittels 0,01 n-Jodatlösung titriert. Die Verdorbenheitszahl wird dann nach folgender Gleichung ermittelt $x = (a - b) 1,66$, a = Jodatverbrauch der reinen Jodidlösung, b = Jodat-verbrauch der Versuchsmischung. Die Verdorbenheitszahl gibt demnach die Milligramme Kaliumjodid an, die durch 10 g Fett zersetzt werden. Für genußtaugliche Fette wird der Wert von 5 meist nicht überschritten. Sicher verdorben ist ein Fett, wenn der Wert 15 überschritten wird. Die Verfasser mahnen für die Beurteilung der Fette auf Grund der Verdorbenheitszahl zunächst zur Vorsicht.

K. Täufel, H. Thaler und M. de Mingo¹⁾ haben die Bestimmung der Acetylzahl von Fetten einer Nachprüfung unterzogen, und zwar haben sie die Ermittlung der bei der Acetylzahlbestimmung gebundenen Essigsäure näher durchforscht. Es wurde festgestellt, daß die weiter unten beschriebene Arbeitsweise von K. Freudenberg und M. Harder²⁾ zur Erfassung der Essigsäure von Acetylierungs-produkten sehr zuverlässig ist. Benötigt wird zu dem Verfahren die in Abb. 43 wieder-gegebene Apparatur.

0,3–0,5 g der zu untersuchenden Probe werden mit 30 *ccm* absolutem Alkohol, 5 g p-Toluolsulfosäure und einigen Siedesteinen in den Kolben a gebracht, während der mit Wasser gekühlte Kolben b mit 10 *ccm* absolutem Alkohol beschickt wird. Man setzt jetzt Kühler c in Betrieb und erhitzt Kolben a 10 Minuten im siedenden Wasserbad. Hierauf wird Kühler c entleert und der Kolbeninhalt abdestilliert. In d befinden sich

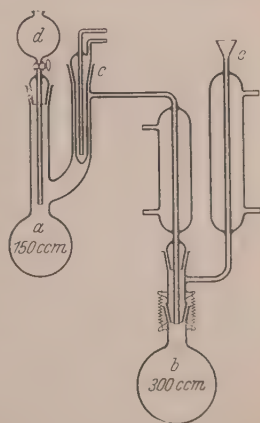


Abb. 43.

¹⁾ Fettchem. Umschau **41**, 156 (1934). - ²⁾ Ann. der Chem. **433**, 230 (1923); vergl. diese Ztschrift. **70**, 152 (1927).

40 *ccm* Alkohol, von denen man 20 *ccm* nunmehr zufließen läßt. Man erhitzt jetzt in derselben Weise wie vorher und destilliert anschließend ab. Das ganze Verfahren wiederholt man noch einmal nach Zugabe der noch in *d* befindlichen 20 *ccm* Alkohol. Nach beendigter Destillation gibt man durch *e* 30 *ccm* 0,2 n-Natronlauge zur Verseifung des übergegangenen Esters zu. Danach hält man *b* 10 Minuten im Sieden, während man *a* auf 80° hält. Nach dem Erkalten gibt man in Kolben *b* 30 *ccm* Wasser und titriert darin den Laugenüberschuß mit 0,2 n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurück. Die verwendeten Reagenzien sind durch Blindversuche zu prüfen.

Mit der Bestimmung und der unterschiedlichen Definition der Acetylzahl hat sich M. Th. François¹⁾ befaßt. Er teilt die bisher beschriebenen Methoden in zwei Gruppen ein. Bei der ersten Gruppe bezieht man die Acetylzahl auf das acetylierte Fett und drückt sie als Kalilauge aus. Bei der zweiten Gruppe bezieht man sie auf das Rohfett und drückt sie als Essigsäure aus. Bezeichnet man die Acetylzahl nach der ersten Gruppe von Methoden mit *A*, die nach der zweiten mit α , so besteht folgende Beziehung:

$$\alpha = \frac{1,071 A}{1 - 0,00075 A}$$

Der Verfasser schlägt vor, für die Acetylzahl folgende Definition zugrunde zu legen: Die Acetylzahl gibt die Anzahl *mg* Essigsäure an, die von 1 *g* Fett gebunden wird. Als Methode empfiehlt der Verfasser das Verfahren von M. R. Delaby und Yvonne Breugnot²⁾.

Eine Mikro-Phytosterinacetatprobe haben L. Kofler und E. Schaper³⁾ ausgearbeitet. Die Methode stützt sich auf die Beobachtung unter dem Mikroskop und benötigt 0,25–1,0 *g* Fett. Man verseift zunächst die angegebene Fettmenge mit 5 *ccm* alkoholischer Kalilauge (1 *g* KOH + 5 *ccm* Alkohol von 90 Vol.-%) in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbad. Dann versetzt man mit 6 *ccm* heißem Wasser und weiterhin langsam mit 2,5 *ccm* 25%iger Salzsäure. Zur Abscheidung der Fettsäuren füllt man einen vorgewärmten, mit Filter belegten Trichter mit heißem Wasser und gießt dann rasch obige Mischung auf. Nach dem Abfließen der wäßrigen Schicht durchstößt man das Filter und filtriert die Fettsäuren durch ein trockenes Filter. Die so erhaltenen Fettsäuren versetzt man auf dem Wasserbad bei 60–70° mit 2 *ccm* 1%iger alkoholischer Digitoninlösung. Zur Abscheidung des Digitonids läßt man 1/2 Stunde bei 60–70° stehen, versetzt dann mit 2 *ccm* warmem Chloroform, filtriert durch ein vorgewärmtes Filter, wäscht mehrmals mit Chloroform und zuletzt mit Äther nach. Das Filter wird 10 Minuten bei 80–90° getrocknet, abermals durch Äther entfettet und wieder getrocknet. Der vom Papier abziehbare, papierdünne Niederschlag wird in ein Glasröhrchen von 3 *mm* lichter Weite und 10 *cm* Länge gebracht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Essigsäureanhydrid, schmelzt man das Röhrchen zu und erhitzt im Paraffinbad auf 137°. Nach dem Öffnen des

¹⁾ Ann. falsific. **27**, 334 (1934). — ²⁾ Bull. soc. pharm. Bordeaux **39**, 354 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 292 (1933). — ³⁾ Fettechem. Umschau **42**, 21 (1935).

Röhrchens versetzt man noch heiß mit 25 Tropfen 50%igem Alkohol und kühlt $\frac{1}{4}$ Stunde in kaltem Wasser. Das ausgeschiedene Sterinacetat wird durch Zentrifugieren mit 50%igem Alkohol gewaschen und aus 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Meist genügt 1—2maliges Umkrystallisieren. Für die Schmelzpunktsbestimmung der Sterinacetate verwendeten die Verfasser teils den Apparat von L. Kofler und H. Hilbek¹⁾ mit thermoelektrischer Temperaturablesung, teils den Mikroschmelzpunktsapparat von L. Kofler²⁾ mit Thermometerablesung. Für die praktische Durchführung der Phytosterinacetatbestimmung genügt es nach der Erfahrung der Verfasser, den Mikroschmelzpunkt der zuletzt schmelzenden Krystallanteile abzulesen.

A. Heiduschka und H. Sommer³⁾ fanden, daß sich Phytosterin und Phytosterinester dem Cholesterin ähnlich verhalten, in Sonderheit, daß es sehr schwierig ist, die Phytosterinester exakt quantitativ durch die Digitonin-Methode zu erfassen.

Über die Unterscheidung von Kakaopreßbutter und Kakaoextraktionsbutter berichtet A. Castiglioni⁴⁾. Zu diesem Zweck schlägt der Verfasser zwei qualitative Proben vor: 1. In ein Reagensglas gibt man 0,5–1,0 g Kakaobutter. Zu dem geschmolzenen Fett fügt man dann 3 ccm Eisessig und schüttelt einige Augenblicke kräftig durch. Hierauf läßt man ruhig stehen, bis sich das Fett oben abgeschieden hat. Danach beobachtet man unter der Quarzlampe. Kakaoextraktionsfett ruft in der Eisessigschicht eine lebhaft grüngelbe Fluorescenz hervor, während Preßbutter diese Erscheinung nicht zeigt. 2. 0,5 g der zu prüfenden Kakaobutter werden mit 2 ccm 95%igem Alkohol, 3 ccm Salzsäure (D 1,19) und einigen Antipyrinkrystallen versetzt. Man bringt zum Sieden und läßt dann abkühlen. Während das Kakaobutterfett erstarrt und sich abscheidet, nimmt bei Gegenwart von Extraktionsbutter die Flüssigkeit eine schöne Rosafärbung an. Beide Methoden sollen die bisher in der Literatur beschriebenen Reaktionen ergänzen.

Extraktionsversuche von Gossypol aus Baumwollsaatmehl zeigten nach J. O. Halverson und F. H. Smith⁵⁾, daß bei wiederholtem Ausziehen von feuchtem Baumwollsaatmehl mit trockenem Äther mehr Gossypol erhalten wurde, als durch Extraktion des lufttrockenen Mehles oder durch einmalige Extraktion des feuchten Mehles. Am zweckmäßigsten extrahiert man ein 20% Feuchtigkeit enthaltendes Mehl 72 Stunden lang mit Äther.

Br. Paschke⁶⁾ hat sich mit dem Nachweis von Fremdfett in Kakaobutter befaßt. Extraktionsbutter zeigt im Gegensatz zu Preßbutter eine deutliche Erniedrigung der Verseifungszahl und eine Erhöhung des unverseifbaren Rückstandes. Das rührt daher, daß Extraktionsfett weniger Palmitinsäure enthält als Preßbutter. Wenn man mit Äthylalkohol umestert und die Äthylester destilliert, so geht alle Palmitinsäure in die I. und II. Fraktion über. Dadurch wird die

¹⁾ Mikrochemie 9, 38 (1931); vergl. diese Ztschrft. 99, 360 (1934). —

²⁾ Mikrochemie 15, 242 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 75 (1935). — ⁴⁾ Ann. falsific. 28, 24 (1935). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 356 (1934). — ⁶⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 311 (1934).

Differenz zwischen der Verseifungszahl des Rückstandes und der der zweiten Fraktion wesentlich größer als bei Preßbutter. Der Verfasser erhielt für Extraktionsfett Werte von 9,7—10,2 (Differenz der Verseifungszahl der zweiten Fraktion und des Rückstandes der Äthylester). Der unverseifbare Rückstand von Extraktionsfett wurde zu 0,72%, der von dem Unverseifbaren der Kakaobutter und der gehärteten Fette zu 0,14%, bzw. 0,16% gefunden. Für Kakaopreßbutter beträgt danach die Kennzahl unter Zugrundelegung der wirklichen Verseifungszahl durchschnittlich 7,1.

Augusta Unmack¹⁾ hat die Verwendbarkeit der Chinhydron-elektrode für Fettemulsionen nachgeprüft. Die erhaltenen Werte stimmen mit der Wasserstoff- oder Glaselektrode nicht überein. Der Grund dafür war in der ungleichmäßigen Verteilung von Chinon und Hydrochinon zwischen Fett und wäßriger Phase zu suchen. Die Verfasserin errechnet eine p_H -Korrektur, die bis zu 50% Fett enthaltenden Emulsionen gültig ist. Sie ergibt sich aus der Gleichung $p_H = -0,0035 \cdot p$, in der p = Fettgehalt der Emulsion.

Zum Nachweis von Fremdfetten in Butter empfiehlt A. Mazzaron²⁾ die Bestimmung der Schwefligsäurezahl. Der Verfasser konnte folgende Werte feststellen: Butter 1,9, Pferdefett 6,5, Schweinefett 5,0, Rindertalg 1,4, Cocosfett 1,2.

Bei Prüfungen über die Feststellung der Ranzigkeit von griechischen Ölen haben Socratis Kalogereas und Stavros Kotsonis³⁾ gefunden, daß Geruch und Geschmack die Ranzigkeit sicherer erkennen lassen als die zur Prüfung herangezogenen Reaktionen von H. Kreis⁴⁾, J. Vintilesco und A. Popesco⁵⁾ und Th. von Fellenberg⁶⁾.

Zum Nachweis von Fischölen empfehlen E. J. Better und J. Szimkin⁷⁾ an Stelle der vielfach angezweifelte Reaktion von M. Tortelli und E. Jaffe⁸⁾ folgende Arbeitsweise, bei der die in Eisessig und Chloroform gelöste Ölprobe mit Bromchloroform und Jodmonobromid-Eisessig versetzt wird. Tran liefert dabei eine mehr oder weniger tiefgrüne Färbung. 3 ccm Öl werden in 3 ccm Eisessig und 4 ccm Chloroform gelöst. (Bei trüben Lösungen bis zum Klarwerden Chloroform zusetzen.) Hierauf setzt man 20 Tropfen 10%ige Brom-Chloroformmischung (nach Tortelli-Jaffe) zu und sofort danach 10 Tropfen Hanuš-Lösung (Jodmonobromid-Eisessiglösung). Bei geringen Trangehalten setzt man nochmals 10 Tropfen Hanuš-Lösung zu und nach 5 Minuten weitere 20 Tropfen Bromchloroformmischung. 5—10% Tran können noch zuverlässig erkannt werden.

R. Strohecker.

¹⁾ Kong. Veterinaer-Landsbohøjskole Aarsk. 1934, S. 175; durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1862 (1934). — ²⁾ Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **14**, 122 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3455 (1934). — ³⁾ Praktika **8**, 169 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1224 (1934). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **74**, 78 (1928). — ⁵⁾ Bull. de l'Acad. Roum. **4**, 151 (1915); vergl. diese Ztschrft. **92**, 315 (1933). — ⁶⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**, 198 (1924). — ⁷⁾ Fettchem. Umschau **41**, 225 (1934). — ⁸⁾ Chem. Ztg. **39**, 14 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 217 (1917).

Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes roher und vergifteter Luft.

Von

Dr. phil. H. Cauer.

[Eingegangen am 31. August 1935.]

II.¹⁾

Die Bestimmung des Nitrits der Luft.

Um prüfen zu können, welchen Anteil das Nitrit, d. h. alle in wäßriger Lösung Nitrit bildenden Verbindungen, wie z. B. die in den Tröpfchen der Atmosphäre gelöste salpetrige Säure und das gasförmige Stickstofftrioxyd, bezw. das in Gleichgewicht miteinander befindliche Mono- und Dioxyd, an dem Gesamtoxydationswert der Luft besitzen, sollte versucht werden, die Nitrite getrennt von den zwei anderen als Oxydationsfaktoren anzunehmenden Beimengungen der Luft, dem Wasserstoffsuperoxyd und dem Ozon, zu bestimmen.

Am einfachsten schien dies möglich zu sein durch Erhitzen der Luft auf $200-220^{\circ}\text{C}^{2)}$, sofortiges Abkühlen auf Zimmertemperatur, anschließende Bestimmung des Oxydationswertes und Umrechnung desselben auf Stickstoffdioxyd. Durch die Erhitzung sollen das Ozon und das Wasserstoffsuperoxyd zerstört werden und nur die Nitrit bildenden Verbindungen als Stickstoffmonoxyd, bezw. -dioxyd erhalten bleiben.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde nach einer Reihe von Fehlkonstruktionen ein senkrecht stehender Heizofen aus Porzellan in Verbindung mit einer Aluminiumkühlschlange gebaut. Der Heizofen bestand aus einem innen glasierten Rohr von 600 mm Länge und 30 mm lichter Weite. Als Widerstandsdraht für den Ofen diente ein Chromnickeldraht³⁾ mit einem Durchmesser von 0,3 mm. Die Länge des Drahtes betrug etwa 11 m. Die Wicklung wurde begonnen 50 mm unterhalb des oberen Rohrandes und zog sich über 250 mm des Rohres. Sie war überdeckt mit Asbest und darüber mit einer innen blanken Blechmanschette überzogen. Oben und unten waren Halteklammern, die gleichzeitig für den elektrischen Anschluß dienten. Weitere 200 mm des Rohres wurden nicht geheizt,

¹⁾ Teil I: Diese Ztschrft. **103**, 321 (1935). — ²⁾ Auf Anregung von Herrn Prof. Schwarz, Frankfurt a. M., durchgeführt. — ³⁾ Chromnickeldraht B der Vakuumschmelze Heraeus, Hanau.

sie dienten als Vorkühlung. An den letzten 100 mm war das Rohr außen konisch so zugeschliffen, daß es luftdicht in den Gegenschliff der Aluminiumkühlschlange hineinpaßte. Diese hatte etwa dieselbe lichte Weite wie das Rohr und eine Gesamtlänge über 2,50 m. Sie ließ sich gut in einen mit fließendem Kühlwasser beschickten Eimer einfügen.

In das Innere des Rohres wurde 300 mm vom oberen Rand ein Aluminiumsieb an Aluminiumdraht hängend angebracht. Darüber lagen als Wirbelkörper zur guten Durchmischung, bezw. gleichmäßigen Erwärmung der Luft Aluminiumspäne, und zwar in einer Höhe von 70 mm, d. h. bis 230 mm vom oberen Rand. Hierauf folgte eine neues, an Drähten aufgehängtes Aluminiumsieb, so daß ein Raum ohne Späne in einer Höhe von 30 mm (bezw. bis 200 mm vom oberen Rand entfernt) vorlag. Dieser Raum wurde auch nach oben abgeschlossen von einem Aluminiumsieb mit Durchlaßloch für ein Thermometer. Darauf folgten erneut Aluminiumspäne bis 20–30 mm unter dem oberen Rand. Sie wurden abgeschlossen durch ein Sieb mit Durchlaß für ein Thermometer, das mit einer Quecksilberkugel in den spänefreien Raum reichte. Über das obere Ende des Rohres wurde ein luftdicht anpassendes, etwa 200 mm langes Glasrohr mit Normalschliff am verengten oberen Ausgang gestülpt. In den Schliff passend, führte von dort ein Rohr in den Gasraum. Bei Versuchen in der freien Atmosphäre wurde dieser Aufsatz weggelassen. Die Aluminiumspäne können auch durch kleine Glasröhrchen ersetzt werden.

Das Regulieren, bezw. Einstellen der Temperatur auf 200 oder 220°C geschieht mittels eines zwischengeschalteten Widerstandes. Da die Wickelung des Ofens so gewählt ist, daß unter Anwendung von 220 Volt Spannung bei einem Durchgang von 1500 l in der Stunde die Temperatur gerade bis 220°C steigt, so muß man bei einem geringeren Luftdurchgang entsprechend Spannung wegnehmen oder kleinere Heizöfen verwenden.

Ausführung.

Zur Ausführung der Nitritbestimmung der Luft ist außer der eben beschriebenen Heiz- und Kühlvorrichtung die gleiche Apparatur wie zur Bestimmung des Gesamtoxydationswertes notwendig, also die Luftentnahmeapparatur erster Größenordnung. Gleich bleiben auch die Waschrohre, das weitere Material und die Reagenzien. Siehe oben. Bei hohen Konzentrationen in Gaskammern oder in Gaswolken im Freien wendet man naturgemäß die Luftentnahmeapparatur zweiter Größenordnung an.

Zur Luftentnahme wird zunächst der Heizofen angestellt; sobald das Thermometer 200°C zeigt, wird die Pumpe unmittelbar an die Aluminiumkühlschlange angeschlossen und der Ofen mit der zu untersuchenden Luft gründlich durchspült. Bei Rohluft und unter Anwendung des oben be-

Genauigkeit des Verfahrens bei 6. und 3 (S. 390). Wichtig ist die Genauigkeit für jede Untersuchung mit frischem Ammoniumnitrit. Geschützten beschickt wird. Siehe bei Genauigkeit des Verfahrens unter 3 (S. 391). Sodann werden zwischen Pumpe und Kurbel

Beschreibung wie in Vorschrift I, II oder III der Gesamt oxydation

bestimmt man mit einem Gasmesser. Beim ersten Anlassen s

schon Wassertroht mit schwefelsaurer Kaliumjodidlösung (2 g unter 2. Waschgefäß oder Gefäß mit Mosvayschen Reagens. 3. und 4. Messer und zwar kann man so lange Luft durch die Apparat durchlassen, bis das Mosvaysche Reagens deutlich rosa gefärbt ist. Sind nun dann nicht ab, so fällt das Ergebnis zu niedrig aus. Siehe darüber siehe bei Genauigkeit des Verfahrens unter 4 (S. 391). Anwendung der Apparatur zweiter Größenordnung mit Waschgefäß beschickt man dieses mit 50 cm. 500 bis 1000 c. Jod als 3

mit 50% Rohluft nachzuspuhen. Danach erst kann man die Menge des nicht oxydierten Jodes feststellen. Siehe Genauigkeit des Verfahrens unter 4 (S. 391).

Die Bestimmung des nach der Erhitzung und Wiederabkühlung der Luft verbleibenden Nitrits erfolgt also auf Grund seiner Oxydation

bei der Gesamt oxydationswertbestimmung, je nach Konzentration: Vorschrift I, II, III. Die Genauigkeit des colorimetrischen Verfahrens beträgt 10%. Siehe bei Genauigkeit des Verfahrens unter 3 (S. 391).

Die Bestimmung des so gefundenen Oxydationswertes gleich V

so viel ac. freimacht wie das Dioxyd, d. h. da

in 1 c.

Die Berechnung wird ausgeführt durch Multiplikation des Faktors $F = 0.362$ mit dem Jodverlust $-V$ der schwefelsauren Kaliumjodidlösung, bezogen auf 10 l Luft bei konzentriert vorliegenden Gasen, bezogen auf 1 Raummeter bei klimatischen Untersuchungen von Rohluft. Da $J_2 : 2 NO_2 = V : x$, d. h. $253,84 : 92,016 = V : x$, ist $x = (92,016 : 253,84) \cdot V$, bzw. $x = F \cdot V$. Der Barometerstand, die Temperatur usw. können vernachlässigt werden.

Genauigkeit des Verfahrens.

Zur Eignungsprüfung des Heizofens, bzw. des Verfahrens wurden nun in einer als Gaskammer dienenden Klimakammer von etwa 10 cbm Raum und in der freien Atmosphäre folgende Bestimmungsversuche angestellt:

1. seien angeführt die Untersuchungen über den quantitativen Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes bei einer Erhitzung der Luft auf 200° C.

Hierfür wurde in der Klimakammer 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung durch einen Zerstäuber fein vernebelt. Geringe Mengen dieses Nebels in einem Reagensglas aufgefangen, mit dest. Wasser verdünnt und mit einer schwefelsauren Titansulfatlösung versetzt, ergaben eine deutliche Gelbfärbung. 3000 l dieser mit Nebel geschwängerten Luft wurden nun in 2 Stunden unter Erhitzung auf 200° C durch das Heizrohr, dann durch das Kühlrohr und anschließend durch das Waschrohr Typ 4 gesaugt. Letzteres war beschickt mit 50 ccm schwefelsaurer Titansulfatlösung. Es trat keine Gelbfärbung ein. 600 l derselben, ebenso vorbehandelten Luft wurden in 2 Stunden durch Waschrohr Typ 3, das mit 10 ccm schwefelsaurer Titansulfatlösung beschickt war, hindurchgeleitet. Wiederum trat keinerlei Gelbfärbung ein.

Diese Versuche wurden je 10mal wiederholt und ergaben dasselbe. Das Wasserstoffsuperoxyd wird also bei der Erwärmung praktisch vernichtet.

2. folgen die Versuche über die quantitative Vernichtung des Ozons bei 200° C.

In der Klimakammer wurde durch eine Quarzlampe, bzw. durch einen Siemensozonisor die Luft ozonisiert, danach durch das Heizrohr geleitet und hierbei auf 200° C erhitzt. Anschließend wanderte sie zur Abkühlung auf Zimmertemperatur durch die Kühlschlange und dann durch ein mit neutraler Kaliumjodidlösung beschicktes Waschrohr Typ 3. Gleichzeitig wurde Luft der Klimakammer unmittelbar ohne Erhitzung durch ein gleiches Waschrohr mit derselben Beschickung geleitet. Die Ozonmenge wurde auf die unten angegebene Art und Weise ermittelt (S. 395).

Von 15 Versuchen mit grundsätzlich gleichen Ergebnissen wurden sechs in Tab. II (S. 408) aufgenommen. Siehe dort Nr. 1, 5 und 10 im

Vergleich zu den gleichzeitig erfolgten Ozonbestimmungen Nr. 2, 6 und 11. Es ist deutlich zu erkennen, daß die vorliegenden großen Ozonmengen durch die Erhitzung quantitativ vernichtet werden. Dasselbe siehe aus dem Vergleich des Ozonwertes mit dem Gesamt oxydationswert bei Nr. 13 mit 14, 15 mit 16 und 17 mit 18.

3. zur Ermittlung der Genauigkeit des Verfahrens wurden je zwei Proben einer mit Stickoxyden stark geschwängerten Luft gleichzeitig aus der Klimakammer entnommen.

Die Stickoxyde wurden entwickelt durch die Zugabe von konz. Schwefelsäure zu wäßriger Natriumnitritlösung. Die Entnahme der ersten beiden Proben (Tab. II, Nr. 19, 20) erfolgte unmittelbar ohne Erhitzung. Es wurden 30 l Luft in knapp 4½ Minuten durch ein Waschrohr Typ 3 gesaugt, das ausnahmsweise beschickt war mit 50 ccm 10000 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Kaliumjodidlösung. Nach dem Eintreten einer deutlichen Rosafärbung des Ilosvayschen Reagenses im zweiten nachgeschalteten Rohr wurde die Entnahme abgebrochen. 50 l Rohluft wurden durch Rohr Typ 3 gesaugt; weiter wurde nach Vorschrift I gearbeitet.

Die Übereinstimmungsgenauigkeit des Ergebnisses ist genügend. Sie liegt, wie aus Tab. II (S. 408) zu ersehen, bei etwa 1% innerhalb der Schätzungsgenauigkeit, wie unter 12. besprochen wird.

Die Entnahme der Proben Nr. 23 und 24 bzw. Nr. 25 und 26 in Tab. II (S. 410) erfolgte unter Erhitzung jeweils der ersten Probe. Nr. 24 und 26 wurden also unmittelbar ohne Erhitzung entnommen. Bei Nr. 23, 24 wurde Waschrohr Typ 3 benutzt; es wurden 10 ccm mit 1000 γ Jod vorgelegt. Nach dem Hindurchsaugen von 15 l nitrihaltiger Luft in 3 Minuten wurde mit 50 l Rohluft nachgewaschen. Danach wurde 0.1 ccm der Beschickungsflüssigkeit abpipettiert, zu 0.3 ccm aufgefüllt und weiter nach Vorschrift I behandelt. Bei Nr. 25, 26 wurde Waschrohr Typ 6 benutzt: es wurden 30 ccm mit 1000 γ Jod als Jodid-Ion vorgelegt, 15 l nitrihaltige Luft in 4,5 Minuten hindurchgesaugt, dann wurde mit 50 l Rohluft nachgewaschen und weiter nach Vorschrift I verfahren.

Die Übereinstimmung genügt. Man kann weiterhin erkennen, daß der Gehalt an Nitrit, bzw. an N_2O_3 , d. h. 2 NO und 2 NO₂ im Gleichgewicht innerhalb ½ Stunde nicht gesunken ist.

4. ist aus denselben Beispielen und aus dem Vergleich von Nr. 21 mit 22, die bei 10 l Durchlass in gleicher Weise wie Nr. 23, bzw. 24 beschickt waren, zu ersehen, daß nach der Entnahme der mit Stickstoffoxyden stark geschwängerten Luft stets eine genügende Nachwaschung der Beschickungsflüssigkeit mit roher Luft zur Entfernung des freigewordenen Jodes erfolgen muß, und zwar länger als eine leichte

Braunfärbung der Beschickungsflüssigkeit zu erkennen ist. Bei hohen Konzentrationen wie bei Nr. 21 und 22 genügt eine Nachwaschung mit 30 l roher Luft nicht, trotzdem die Braunfärbung schon nach 20 l auch spurenweise nicht mehr zu erkennen war. Der Wert von Nr. 21 ist daher infolge ungenügender Nachwaschung zu niedrig ausgefallen. Beim Ausschütteln von Proben der Beschickungsflüssigkeit mit Chloroform ohne Zugabe von Natriumnitrit zeigte sich selbstverständlich bei Nr. 21 noch eine entsprechende Violettfärbung, bei Nr. 22 ebenso wie bei Nr. 23, 24, 25, 26, die mit 50 l Rohluft nachgewaschen waren, jedoch keine mehr.

5. ist aus den Beispielen Nr. 27 (Waschrohr, Beschickung und Zeit wie Nr. 19, Vorschrift III) und Nr. 28 (Waschrohr, Beschickung wie Nr. 19, Zeit: 6 Min./30 l, Vorschrift I) im Vergleich mit Nr. 29 (wie bei 27) und Nr. 30 (wie bei 23) zu erkennen, daß eine genügende Vorspülung des Heizofens vor der Entnahme der mit Stickoxyden stark geschwängerten Luft mit dieser erfolgen muß. Aus Nr. 27 im Vergleich mit Nr. 28 ist zu erkennen, daß ein Teil der Stickoxyde an der Oberfläche der Wirbelkörper im Heizofen haften bleiben muß. Erst nach dem Hindurchsaugen von mindestens 150 l Luft tritt bei konzentriertem Vorliegen ein Gleichgewicht zwischen adsorbierten und vom Luftstrom weggerissenen Stickoxyden ein. Siehe Nr. 29 im Vergleich mit Nr. 30. Die Werte dieser ebenfalls gleichzeitig entnommenen Proben stimmen jetzt gut überein.

6. wurde nachgeprüft, wie viel Liter bei der Untersuchung des Nitritgehaltes roher Luft durch den vorne beschriebenen Ofen vorausgesaugt werden müssen, um keinen Fehler durch Adsorption von Nitrit an den Wirbelkörpern zu bekommen. Siehe Tab. III (S. 413).

Für die beiden Versuchsreihen Nr. 1—5 und 6—11 wurde der Heizofen jeweils mit frischen Wirbelkörpern, zunächst Aluminiumspänen, sodann mit 10 mm langen, 4 mm dicken Glasröhrchen (Nr. 6—11) beschickt. Die Luft wurde während des Hindurchgehens durch den Ofen auf 200°C erhitzt, sodann auf Zimmertemperatur abgekühlt und in Waschgefäß Typ 1 durch Ilosvaysches Reagens geleitet. Bei Nr. 5 und 11 wurde nach dem Hindurchleiten von 60 bzw. 65 l das Reagens erneuert, die Wirbelkörper dagegen wurden nicht erneuert; anschließend wurden noch weitere 10 l durch die Apparatur hindurchgeleitet. Bei Nr. 12 wurde die Luft nicht durch den Ofen, sondern ohne vorherige Erhitzung unmittelbar durch das Reagens geleitet.

Aus dem Vergleich von Nr. 1—2 und 6—8 mit 12 ist zu ersehen, daß erst 45 l durch den Ofen geleitete Luft etwa dieselbe Farbintensität verursachen, wie 10 l unmittelbar durch das Reagens geleitete Luft.

Aus dem Vergleich von Nr. 4 mit 5 und 10 mit 11 geht hervor, daß das Vorspülen mit 60—70 l roher Luft augenscheinlich genügt, um

praktisch keine Verluste an Nitrit zu erhalten. Es ist jedenfalls ein Gleichgewicht eingetreten zwischen Nitrit, das haften bleibt, und solchem, das hinweggespült wird. Weiterhin sieht man, daß die Adsorption an der Oberfläche des Glases etwa die gleiche ist wie diejenige an der Oberfläche der Aluminiumspäne.

7. wurde geprüft, ob die Wirbelkörper für jeden Versuch erneuert werden müssen. Siehe Tab. II (S. 411), Nr. 31 im Vergleich zu 32 und Nr. 33 zu 34.

Es wurden je 150 l Luft in 3 Stunden durch die Apparatur erster Größenordnung mit Waschrohr Typ 6 gesaugt, das mit 30 ccm schwefelsaurer, 100 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender Kaliumjodidlösung beschickt war. Weiter wurde nach Vorschrift III verfahren. Das Ilosvaysche Reagens war in Typ 1 nachgeschaltet. Für Versuch Nr. 31 und 33 wurde die Luft vor dem Durchgang durch die Kaliumjodidlösung im Heizrohr auf 200° C erhitzt und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Heizrohr war zuvor für die Bestimmung konzentriert vorliegender Nitrite benutzt worden. Trotzdem fand keine Erneuerung der Wirbelkörper statt. Das Heizrohr wurde jedoch vor Gebrauch für Nr. 31 mit 5 cbm auf 200° C erhitzter Rohluft ausgespült und danach erneut wiederum mit 5 cbm Rohluft für Nr. 33.

Aus den in der Tabelle angeführten Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, daß eine Ausspülung des zur Entnahme konzentriert vorliegender Stickstoffoxyde zuvor benutzten Heizofens mit 5 cbm Luft bei weitem nicht genügt, alle an den Wirbelkörpern haftenden Stickoxyde zu entfernen. Der V/10 l-Wert von Nr. 31 ist etwa 2½mal höher als der V. 10 l-Wert der gleichzeitig entnommenen, nicht durch den Ofen geleiteten reinen Luft von Nr. 32. Auch das Hindurchleiten von weiteren 5 cbm genügt, wie aus Nr. 33 und 34 zu erkennen ist, durchaus nicht. Die Wirbelkörper müssen also bei Untersuchungen geringer Konzentrationen nach höheren stets erneuert werden. Für langsame Entnahmen werden daher am besten kleinere, leicht auszutauschende Heizöfen benutzt, da durch eine Verminderung der Oberfläche auch eine Verminderung der Verluste eintritt.

8. wurde versucht, Paralleluntersuchungen verdünnt vorliegender Nitrite colorimetrisch mit Ilosvayschem Reagens und jodometrisch auszuführen. Hierbei wurde die Luft im langsamen Strom durch vier hintereinander geschaltete, mit Ilosvayschem Reagens beschickte Waschgefäße Typ 1 geleitet.

Leider konnte kein Ergebnis erzielt werden. Denn sobald in der ersten Waschflasche eine vergleichbare Rotfärbung des Reagenses eintrat, war auch in den weiteren Flaschen eine zwar schwächere, aber deutlich erkennbare Färbung vorhanden. Siehe Tab. IV (S. 412) im Vergleich zu

Tab. II (S. 411) Nr. 35 (entnommen und behandelt wie Nr. 34) der gleichzeitig zu den colorimetrischen Versuchen erfolgten Analyse mittels saurer Kaliumjodidlösung. Die Unmöglichkeit des Vergleiches ist dadurch verursacht, daß der Eintritt der endgültigen Färbung schon an sich etwas Zeit beansprucht und man so nicht rechtzeitig abstellen konnte, bevor ein Teil der Oxyde in das zweite Waschgefäß mitgerissen war. Außerdem wurde der Eintritt der Färbung aber auch noch dadurch verzögert, daß das Reagens nicht erwärmt, bezw. nicht auf einer konstanten Temperatur zwischen 60 und 70°C gehalten werden konnte, woran weiterhin auch die Möglichkeit eines exakten colorimetrischen Vergleiches scheiterte.

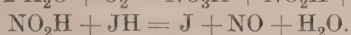
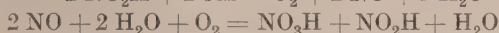
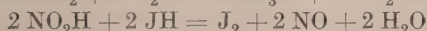
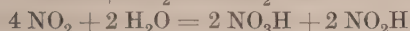
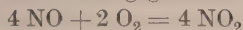
9. wurde versucht, zum Vergleich mit den erzielten Ergebnissen den Gesamtsäurewert zu bestimmen, also die beiden im wechselnden Gleichgewicht in der Luft vorliegenden Verbindungen Stickstoffdioxyd und Stickstoffpentoxyd, insgesamt festzustellen.

Hierzu wurde die Luft durch eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxyd in verschiedenster Konzentration geleitet und in einem zweiten Waschgefäß Ilosvaysches Reagens nachgeschaltet. Leider schlugen auch diese Versuche völlig fehl, da das Reagens immer schon eine starke Rotfärbung zeigte, bevor eine genügende, in der Natronlauge nachweisbare Säuremenge absorbiert war. Diese wie auch die unter 8. angeführten Versuche sollen dennoch später wiederholt werden, da sie bei ähnlichen Arbeiten anderer Versuchsanordnung von D. Vorländer und W. Gohdes (28) mit gutem Ergebnis durchgeführt werden konnten.

10. wurde versucht festzustellen, in welchem Verhältnis Stickstoffdioxyd und Stickstoffpentoxyd vor der Erhitzung auf 200°C vorliegen, bezw. in welcher Weise das Gleichgewicht durch die Temperaturerhöhung verschoben wird, ob nicht N_2O_5 wenigstens spurenweise bei der Erhitzung im Ofen zu N_2O_3 reduziert wird. Hierfür wurden Waschgefäße mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung verschiedener Konzentration beschickt. Da in dieser nur das Stickstoffdioxyd, bezw. Monoxyd oxydiert wird, war zu hoffen, daß die Werte mit denjenigen der Versuche mittels Kaliumjodidlösung übereinstimmen und die Differenz von dem Gesamtsäurewert (9) den Gehalt der Luft an Stickstoffpentoxyd angibt. Die Versuche schlugen jedoch fehl, da wiederum in dem nachgeschalteten Gefäß mit Ilosvayschem Reagens bald eine starke Rötung eintrat. Die Ausführung derartiger Versuche ist jedoch zur eingehenden Nachprüfung des Grades der Genauigkeit des Verfahrens als dringend notwendig für später vorgesehen.

11. kann man aus dem Versagen der unter 9. und 10. angestellten Versuche erkennen, daß bei der Untersuchung der Stickoxyde nach dem Auswaschverfahren stets Ilosvaysches Reagens als Warnindikator nachgeschaltet werden muß. Denn wenn auch die Oxydation des Jodid-

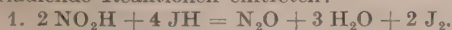
Ions durch Nitrit in der Kälte bedeutend schneller oder quantitativer verläuft als die entsprechenden Reaktionen bei den nicht gelungenen Versuchen, so muß man sich doch darüber klar sein, daß die immer wieder neu erfolgende Bildung von Stickstoffmonoxyd bei der Oxydation von salpetriger Säure zu Salpetersäure ein absolut quantitatives Ergebnis nicht gestattet. Denn durch den Luftstrom wird stets ein Teil des Monoxyds mitgerissen, sofort in Dioxyd umgewandelt und erst im nächsten Waschrohr zum Teil zur Wirkung gebracht. Siehe folgende Formeln:¹⁾



Aus den Formeln erkennt man weiterhin, daß 4 NO ebenso viel Jodid-Ion oxydieren wie 4 NO₂. Ihre Oxydationswirkung ist also praktisch dieselbe. Sie ist aber auch für praktische Versuche in genügender Weise quantitativ zu nennen, wenn man die Entnahme abbricht, sobald der Warnindikator sich deutlich rosa färbt. Das Grießsche²⁾ bzw. Ilosvaysche (10) Reagens — Sulfanilsäure und α -Naphthylamin, beide in essigsaurer Lösung nach G. Lunge (16) zusammengestellt — kann nach F. P. Treadwell (27) schon 0,05 γ ($= 5 \cdot 10^{-8} \text{ g}$) Stickstoffdioxyd in 3 *ccm* wäßriger Lösung durch Rotfärbung anzeigen, falls es bei konstanter Temperatur von 70–80° C gehalten wird. Bei dem vorliegenden praktischen Gebrauch ohne Heizung des Waschgefäßes ist die Rotfärbung bei 0,2–0,33 γ anzunehmen, die deutliche Rosafärbung schon bei 0,1 γ ($= 10^{-7} \text{ g}$). Es tritt also bis zur deutlichen Rosafärbung kein als praktisch wesentlich zu beachtender Verlust ein.

12. ist über die Genauigkeit des colorimetrischen Vergleiches in den Indikatorröhrchen noch folgendes zu sagen. Je geringer der Jodverlust ist, bzw. je weniger Jodid-Ion oxydierende Stickoxyde in der Luft vorliegen, um so sorgfältiger muß man die colorimetrische Bestimmung durchführen. Bei klimatischen Untersuchungen arbeitet man am genauesten bei einer Beschickung der Waschgefäße mit 3 *ccm* 30 γ Jodid-Ion enthaltender Kaliumjodidlösung und einem Hindurchsaugen von etwa 200 *l* Luft. Der Verlust an Jod = V kann dann bis auf 0,25 γ Jod in 0,3 *ccm* genau festgestellt und mit einiger Übung auf 0,1 γ Jod geschätzt

¹⁾ Nach M. Lombard (15) können in saurer Lösung auch folgende exotherm verlaufende Reaktionen eintreten:



Diese parallel gehenden Reaktionen mit anderem Oxydationswert dürften jedoch in ihrer Wirkung in die Fehlergrenze des Verfahrens fallen und somit praktisch nicht in Erscheinung treten. — ²⁾ Grieß wandte eine schwefelsaure Lösung an.

werden. $V = 0,1 \gamma$ Jod ist gleich $0,036 \gamma$ Stickstoffdioxid. Da bei der colorimetrischen Bestimmung einer Beschickungsflüssigkeit von 3 ccm im allgemeinen $0,3 \text{ ccm}$ entnommen werden, muß der gefundene Wert verzehnfacht werden. Es verzehnfacht sich aber auch in diesem äußersten Fall die Ungenauigkeit; sie beträgt etwa bis $0,36 \gamma$ Stickstoffdioxid. Da bei dem Auswaschen von etwa 200 l Luft meist zumindest 10γ Jod $= 3,6 \gamma$ Stickstoffdioxid oxydiert werden, beträgt die Fehlergrenze bei diesen geringsten Werten etwa 10% . Schon bei mittleren Werten $V = 15 \gamma$ Jod $= 5,4 \gamma$ Stickstoffdioxid beträgt die Fehlergrenze nur noch etwa 7% . Bei der Entnahme größerer Proben aus der Beschickungsflüssigkeit und bei höheren Werten sinkt sie immer mehr ab.

Zur Darstellung der Ausführung, Berechnung usw. siehe folgende zwei praktische Beispiele:

I. Nach Vorspülung des mit frischen Wirbelkörpern versehenen, auf 200°C geheizten Ofens mit 200 l stark mit Nitriten geschwängelter Luft wurden weitere 4 l anschließend durch 10 ccm 1000γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Lösung (p_{H} -Wert unter 2,8) gesaugt. Das nachgeschaltete Ilosvaysche Reagens war beim Abstellen gerade deutlich rosa gefärbt. Nach der Entnahme wurden noch 60 l rohe Luft durch die Kaliumjodidlösung gesaugt. Der colorimetrische Vergleich ergab:

$$R = 21 \gamma / 0,3 \text{ ccm}$$

$$R = 700 \gamma / 10,0 \text{ „}$$

$$V / 4 \text{ l} = 300 \gamma$$

$$V / 10 \text{ l} = 750 \gamma \text{ (F} = 0,362) \cdot 750 = 271,5 \gamma \text{ NO}_2 / 10 \text{ l.}$$

Das bedeutet, in $0,3 \text{ ccm}$ Beschickungsflüssigkeit wurde noch ein Rest von 21γ Jod als Jodid-Ion gefunden, in 10 ccm also 700γ Jod. Der Verlust bei 4 l war 300γ Jod, das entspricht bei 10 l 750γ Jod. Es liegen also vor $750 \cdot F$, bzw. $750 \cdot 0,362 = 271,5 \gamma \text{ NO}_2$ in 10 l Luft. Ein Verschätzen beim Colorimetrieren von $0,1$ – $0,2 \gamma$ würde bei $V / 10 \text{ l}$ nur eine Veränderung von 3 – 6γ ausmachen, bei $\text{NO}_2 / 10 \text{ l}$ eine solche von 1 – 3γ , also rund $\frac{1}{2}$ – 1% .

II. Nach Vorspülung des mit frischen Wirbelkörpern versehenen, auf 200°C geheizten Ofens, durch 200 l rohe Luft wurden anschließend 225 l Rohluft durch 5 ccm 25γ Jod als Jodid-Ion enthaltender schwefelsaurer Lösung (p_{H} -Wert unter 2,8) gesaugt. Das nachgeschaltete Ilosvaysche Reagens war gerade deutlich rosa gefärbt beim Abstellen. Der colorimetrische Vergleich ergab

$$R = 2,8 \gamma / 1,0 \text{ ccm}$$

$$R = 14,0 \gamma / 5,0 \text{ „}$$

$$V / 225 \text{ l} = 11,0 \gamma$$

$$V / \text{cbm} = 48,88 \gamma \text{ (F} = 0,362) \cdot 48,88 = 17,69 \gamma \text{ NO}_2 / \text{cbm.}$$

Das bedeutet in 10 ccm Beschickungsflüssigkeit wurde noch ein Rest von

2,8 γ Jod als Jodid-Ion festgestellt, in 5 *ccm* also 14 γ . Der Verlust bei 225 *l* war 11,0 γ , das entspricht bei einem Raummeter 48,88 γ Jod. Es liegen also vor 48,88 $\cdot$ F bzw. $48,88 \cdot 0,362 = 17,7$ γ NO₂ in 1 *cbm*. Ein Verschätzen von 0,1 γ beim Colorimetrieren würde bei V/225 *l* 0,5 γ und bei V/*cbm* schon eine Veränderung von 2,23 γ ausmachen, bei NO₂/*cbm* eine solche von 0,8 γ , also rund 4%.

Die Bestimmung des Ozongehaltes der Luft.

Um prüfen zu können, welchen Anteil das Ozon an dem Gesamt-oxydationswert der Luft besitzt, wurde versucht, dies getrennt von den zwei anderen als Oxydationsfaktoren anzunehmenden Beimengungen der Luft, dem Nitrit und dem Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen.

In sehr aufschlußreichen Arbeiten haben F. W. P. Götz (8) in Arosa und weiterhin F. W. Paul, A. R. Meetham und G. M. B. Dobson (18) das Ozon bisher mit physikalischen Methoden bestimmt, die jedoch leider nicht bei jeder Wetterlage oder bei Tag und bei Nacht anwendbar waren. Der Franzose A. Dauvillier (5) wandte daraufhin bei Untersuchungen in dem Scoresby Sund, Grönland, während des internationalen Polarjahres 1932/33 ein chemisches Verfahren an. Er leitete die Luft durch eine eingestellte alkalische Arsenitlösung und bestimmte das nichtoxydierte Arsenit quantitativ mit einer Jodlösung. Da er hierbei innerhalb 24 Stunden 24 *cbm* Luft auswaschen mußte, um faßbare Ergebnisse zu bekommen, so konnte er naturgemäß nur die Schwankungen von Tag zu Tag, aber nicht den Tagesgang des Ozons, d. h. die Schwankungen von Stunde zu Stunde feststellen¹⁾. Dies scheint aber wünschenswert und unter Benutzung der vorn genannten Apparatur auch durchführbar, und zwar am einfachsten unter Anwendung einer neutralen wäßrigen Kaliumjodidlösung als Beschickungsflüssigkeit für die Waschrohre. Während die Oxydation durch das Ozon in dieser quantitativ verlaufen kann, oxydieren die Stickoxyde das Jod-Ion nicht. Siehe unter 3. bei Genauigkeit des Verfahrens. Wasserstoffsuperoxyd hätte, wenn auch praktisch nur in geringem Maße, eine reduzierende Wirkung auf schon oxydiertes Jod. Wie schon bei einer Bestimmung des Gesamtoxydationswertes erwähnt, konnte es jedoch mittels Titansulfats noch nicht nachgewiesen werden. Es liegt also höchstens in einer nicht zu beachtenden Menge vor. Trotzdem scheint es angebracht, immer wieder parallel zu den Ozonuntersuchungen der rohen Luft Stichproben auf Wasserstoffsuperoxyd anzustellen. Nicht zu gebrauchen ist das Verfahren beim Vorliegen anderer oxydierender Stoffe, die Jodid in neutraler Lösung oxydieren, so beim Vorliegen von freiem Chlor. Hierbei ist zu beachten, daß solche Stoffe normalerweise

¹⁾ Dies ist auch mit anderen chemischen Verfahren, so nach C. Engler und W. Wild (6) durch Mangansulfatpapier und Thalliumoxydulpapier, nach L. Levin (14) durch Fluoresceinlösung, nach E. Erlwein und Th. Weyl (7) durch m-Phenylendiaminchlorhydratlösung und Natronlauge nicht möglich.

nicht in der Atmosphäre vorliegen oder nur in solch geringer Menge, daß sie nicht merkbar stören können.

Ausführung.

Zur Ausführung der Ozonbestimmung der Luft ist die gleiche Apparatur wie zur Bestimmung des Gesamtoxydationswertes notwendig, also die Luftentnahmeapparatur erster Größenordnung. Als Waschrohre werden angewendet Typ 1 und Typ 3. Typ 2 und 6 sind nicht notwendig. Zu jeder Bestimmung wird nur ein Rohr benutzt, d. h. das Nachschalten des zweiten Rohres oder von Mikrowaschflaschen mit Indikatorlösung unterbleibt. Gleich bleiben das weitere Material und die Reagenzien. Zu letzteren kommt eine frisch hergestellte, etwa 20%ige wäßrige Natriumacetatlösung hinzu.

Die Beschickung der Waschrohre erfolgt je nach der zu erwartenden Konzentration des in der Luft vorliegenden Ozons mit den gleichen Kaliumjodidstandardlösungen wie in Vorschrift I, II oder III bei der Gesamtoxydationswertbestimmung angegeben. Diese Lösungen werden jedoch nicht angesäuert, sondern bei der Beschickung mit einer entsprechenden Menge der 20%igen Acetatlösung versetzt, so daß eine 0,2%ige Acetatlösung entsteht. Es werden also z. B. bei geringem Vorliegen von Ozon in dem geeichten Beschickungsgefäß von Waschrohr Typ 1

2,67 *ccm* dest. Wasser versetzt mit
0,3 *ccm* Kaliumjodidlösung, enthaltend 30 γ Jod, und mit
0,03 *ccm* der 20%igen Acetatlösung.

Durch die 3,0 *ccm* bringt man etwa 200 *l* Luft in rund 1 Stunde und verfährt weiter nach Vorschrift I. (Nach der Luftentnahme.)

Oder bei dem Vorliegen von Ozon in normaler Menge werden in dem geeichten Beschickungsgefäß von Typ 3

9,4 *ccm* dest. Wasser versetzt mit
0,5 *ccm* Kaliumjodidlösung, enthaltend 50 γ Jod, und mit
0,1 *ccm* der 20%igen Acetatlösung.

Durch die 10,0 *ccm* saugt man nun etwa 400 *l* Luft in rund 1 Stunde und verfährt weiter nach Vorschrift II. (Nach der Entnahme.)

Oder beim Vorliegen hoher Ozonkonzentration werden in dem geeichten Beschickungsgefäß Typ 3

4,9 *ccm* dest. Wasser versetzt mit
5,0 *ccm* Kaliumjodidlösung enthaltend 500 γ Jod und mit
0,1 *ccm* der 20%igen Acetatlösung.

Durch die 10,0 *ccm* saugt man einige Liter Luft in wenigen Minuten oder Sekunden hindurch und verfährt weiter nach Vorschrift III. (Zum Herauswaschen.)

Selbstverständlich kann der Jodgehalt der Beschickungsflüssigkeit weiterhin variiert, bezw. heraufgesetzt werden.

Die Berechnung erfolgt auf O_3 , d. h. unter Multiplikation des Faktors $F = 0,189$ mit dem Jodverlust V einer neutralen Kaliumjodidlösung bei der Untersuchung konzentriert vorliegender Gase, bezogen auf 10 l. bei klimatischen Untersuchungen bezogen auf 1 cbm Luft. Da $J_2:O_3 = V:x$, d. h. $253,84:48 = V:x$, ist $x = (48:253,84) \cdot V$, bzw. $x = F \cdot V$.

Genauigkeit des Verfahrens.

Zur Eignungsprüfung des Verfahrens wurden in der freien Atmosphäre und in einer Klimakammer von 10 cbm Raum die verschiedensten Versuche angestellt.

1. wurde geprüft, ob bei normalem Ozongehalt im Hochgebirge ein Waschrohr zur quantitativen Feststellung genügt.

Hierzu wurden zwei Waschrohre Typ 3 hintereinandergeschaltet, die beide mit 10 ccm 50 γ Jodid-Ion enthaltender neutraler Kaliumjodidlösung beschickt waren, und innerhalb 1 Stunde 100 l durch sie hindurchgesaugt. Weiter wurde nach Vorschrift II verfahren.

Aus Tab. V (S. 413) ist deutlich zu erkennen, daß in den unter a) angeführten zweiten Waschgefäßen keinerlei Oxydationswirkung eingetreten ist, ein Waschgefäß also für die Probeentnahme bei klimatischen Untersuchungen genügt.

2. wurde geprüft, ob bei stark angereichertem Ozongehalt in der Klimakammer ein Waschrohr zur quantitativen Feststellung genügt.

Hierzu wurden in der mit Ozon stark angereicherten Klimakammer wiederum zwei Waschrohre Typ 3 hintereinandergeschaltet, die beide mit 10 ccm 1000 γ Jodid-Ion enthaltender neutraler Kaliumjodidlösung beschickt waren, und 10 l Luft in 6 Minuten hindurchgeleitet.

Aus Nr. 36, 37 in Tab. II (S. 411) ist zu ersehen, daß auch unter diesen Voraussetzungen keinerlei Oxydationswirkung in der zweiten unter a) angeführten Waschflasche eingetreten ist. Bei der Untersuchung konzentriert vorliegenden Ozons genügt also ebenfalls ein Waschrohr mit geeigneter Beschickung.

3. ist aus den unter 1. und 2. angeführten Versuchen zu ersehen, daß das freie Jod von dem Luftstrom völlig hinweggeführt wird, bzw. in meßbarer Menge nicht mehr in der Kaliumjodidlösung anzutreffen war. In der zweiten Waschflasche unter a) war kein freies Jod mehr festzustellen. Bei Untersuchungen konzentriert vorliegenden Ozons empfiehlt es sich jedoch, nach der Entnahme ebenso wie bei der Bestimmung der Stickoxyde die Beschickungsflüssigkeit mit 50–60 l Rohluft nachzuwaschen.

4. wurde geprüft, ob Nitrite Jodid-Ion in neutraler Lösung in praktisch in Betracht kommender Menge oxydieren.

Hierzu wurden aus der mit Stickstoffdioxyd stark geschwängerten Luft der Klimakammer mehrmals je zwei Proben gleichzeitig entnommen.

Die erstere der beiden wurde durch eine saure Kaliumjodidlösung (p_H -Wert unter 2,8) geleitet, die zweite durch eine neutrale. Siehe Tab. II (S. 411/412) Nr. 38 im Vergleich mit Nr. 39 und Nr. 40 mit 41 und Nr. 42 mit 43.

Bei Nr. 38—41 wurden hierbei je 10 l in 2 Minuten, 26 Sekunden, durch 10 ccm 1000 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender Lösung gesaugt, bei Nr. 42 und 43 je 10 l in 5 Minuten durch ebensolche Lösungen. Nach der Luftentnahme wurde aus den Lösungen 0,1 ccm entnommen, mit dest. Wasser auf 1,0 ccm verdünnt und weiter verfahren nach Vorschrift II.

Wie aus den Angaben in der Tab. II (S. 408/412) zu ersehen ist, konnte in der neutralen Lösung trotz hoher Konzentration der Stickoxyde der Luft keine Oxydationswirkung festgestellt werden, obgleich der p_H -Wert während des Versuches heruntergegangen ist, bei Nr. 39 sogar bis auf 5,8. Siehe darüber auch bei F. Raschig und W. Prahl (21).

5. wurde geprüft, ob das Ozon bei dem Durchleiten durch eine Röhrenleitung stark vermindert wird.

Hierzu erfolgte während der Bestrahlung der Luft mit einer Quarzlampe in der Klimakammer die gleichzeitige Entnahme zweier Luftproben. Dabei wurden für die eine von diesen, Nr. 6 Tab. II (S. 408), 10 l Luft in 4 Minuten durch 10 ccm 1000 γ Jod enthaltender neutraler Kaliumjodidlösung geleitet, für die andere, Nr. 9, 10 l Luft in 7 Minuten 31 Sekunden zunächst durch den nicht geheizten, im Nitritverfahren beschriebenen Ofen, sodann durch 10 ccm 1000 γ Jod enthaltender neutraler Kaliumjodidlösung. Nach der Luftentnahme wurde je 0,1 ccm der Beschickungsflüssigkeit entnommen und auf 1,0 ccm mit dest. Wasser verdünnt; weiter wurde verfahren nach Vorschrift II.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse ist zu erkennen, daß beim Hindurchleiten ozonisierter Luft durch ein mit Wirbelkörpern versehenes Rohr ein größerer Verlust an Ozon eintritt. Bei der Entnahme muß man also dafür Sorge tragen, daß die Luft möglichst sofort mit der Kaliumjodidlösung in Berührung kommt, ohne durch längere Röhren zu wandern. Dies ist bei den Waschrohren gewährleistet, wenn man nach dem Hochsaugen der Beschickungsflüssigkeit in den Waschraum das Beschickungsgefäß loslöst und erst beim Abstellen wieder anfügt.

6. ist zu bemerken, daß die Genauigkeit des colorimetrischen Vergleiches in den Indikatorröhrchen derjenigen bei dem Nitritbestimmungsverfahren gleichkommt. Siehe dort bei Genauigkeit des Verfahrens unter 12 (S. 393).

7. ist zu sagen, daß es aus technischen und zeitlichen Gründen leider nicht möglich war, parallel zu der jodometrischen Ozonbestimmung volumetrische und gewichtsanalytische Ozonbestimmungen auszuführen,

oder Vergleiche zu ziehen zu dem vorne erwähnten chemischen Verfahren von A. Dauvillier (5). Aber schon 1872 hat B. C. Brodie (1) ähnliche grundlegende Untersuchungen ausgeführt, die 1901 von R. Ladenburg und R. Quasig (12) und 1905 von F. P. Treadwell und E. Anneler (26) bestätigt worden sind. Von diesen wurde gefunden, daß die jodometrische Methode der Ozonbestimmung sowohl innerhalb einer geschlossenen Ampulle wie auch bei dem Hindurchströmenlassen von ozonisierter Luft durch eine neutrale Kaliumjodidlösung (Treadwell und Anneler) durchaus übereinstimmende Ergebnisse mit den gleichzeitig ausgeführten volumetrischen bzw. gewichtsanalytischen zeigte, falls man Vorsorge dafür trifft, daß keine Verluste durch entweichendes gasförmiges Jod, bzw. durch Jodperoxyde eintreten¹⁾. Infolgedessen waren Treadwell und Anneler und auch Schönbein noch gezwungen, die ozonisierte Luft stets nur in äußerst langsamem Strom durch eine verhältnismäßig konz. Kaliumjodidlösung zu leiten, wodurch die Ausführung von Untersuchungen in Röntgenkammern²⁾ verhältnismäßig verlangsamt und in der freien Atmosphäre so gut wie überhaupt nicht möglich war. Diese Schwierigkeiten scheinen nun überwunden zu sein, trotz Beibehaltung, ja unter Fußung auf den gleichen chemischen Reaktionen wie bei den alten Verfahren.

8. ist zu bemerken, daß aus den eingehenden Arbeiten von Brodie bis Anneler weiterhin hervorgeht, daß die Wirkung des Ozons auf Kaliumjodid in wäßriger neutraler Lösung auf eine quantitative Oxydation nach folgender Formel hinausläuft:



Es ist anzunehmen, daß sich zunächst unterjodige Säure und dann Jodsäure bildet, die unter gegenseitiger Reduktion und Oxydation mit überschüssigem Jodid reagiert, wobei das Jod frei wird. Da hierbei in der Beschickungsflüssigkeit des vorliegenden Verfahrens infolge der geringen Konzentration der neutralen Kaliumjodidlösung nur eine sehr geringe Menge Kaliumhydroxyd entstehen kann, so verschiebt sich der p_{H} -Wert nicht in das ausgesprochen alkalische Gebiet über 8,2. Das freie Jod bleibt also als solches bestehen und wird nicht in Jodid-Ion zurückverwandelt.

9. muß bemerkt werden, daß nach R. Luther und J. K. H. Inglis (17) die Oxydationszahl (freigewordene Mole J_2 je Mol. O_3) mit der J' -Konzentration in 3,5–58,0%iger HJ-Lösung bei Zimmertemperatur von 1,44 auf 2,38 steigen soll und weiterhin mit der H' -Konzentration siehe

¹⁾ Nach G. Meißner (19) sind die beim Einleiten konz. Ozons in Kaliumjodidlösung entstehenden Nebel verursacht durch hygroskopische Jodperoxyde, wie J_2O_5 . Von anderen wird dies bestritten. — ²⁾ Von H. Guthmann (9) wurden derartige Untersuchungen zu Kontrollzwecken mit Erfolg angewendet.

darüber auch E. H. Riesenfeld und F. Bencker (23). — Es soll dies eine katalytische Wirkung des freien Jodes sein. Jedenfalls ist für die praktische Genauigkeit des vorliegenden Verfahrens keine Gefahr hieraus zu erwarten, da die Konzentration der KJ-Lösung, auf HJ-Lösung umgerechnet, normalerweise nur etwa $1\frac{0}{100}$ beträgt, ausnahmsweise etwa $10\frac{0}{100}$, weil außerdem das freie Jod meist sofort vom Luftstrom herausgewaschen wird, und weil die H^+ -Konzentration sich während der Auswaschung nicht wesentlich ändert.

Es folgen zwei praktische Beispiele:

I. 100 l in der Klimakammer durch einen Siemens-Ozonisator ozonisierte Luft wurden in 30 Minuten durch 10 ccm 1000 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender neutraler (p_H 7,0), 0,2%iger Natriumacetatlösung gesaugt. Diese enthielt danach kein nachweisbares freies Jod mehr. Die colorimetrische Untersuchung ergab:

$$R = 7 \gamma / 1,0 \text{ ccm}$$

$$R = 70 \gamma / 10,0 \text{ ccm}$$

$$V/100 \text{ l} = 930 \gamma$$

$$V/10 \text{ l} = 93 \gamma, (F = 0,189) \cdot 93 = 17,58 \gamma \text{ O}_3/10 \text{ l.}$$

Das bedeutet, in 1,0 ccm Beschickungsflüssigkeit wurde ein Rest von 7 γ Jod als Jodid-Ion gefunden, in 10 ccm folglich 70 γ Jod. Der Verlust war bei 100 l also 930 γ Jod. Das entspricht bei 10 l 93 γ Jod. Es liegen also vor $F \cdot 93$, bzw. $0,189 \cdot 93 = 17,58 \gamma$ Ozon in 10 l Luft.

II. 203 l Rohluft im Hochgebirge wurden in 90 Minuten durch 10 ccm 50 γ Jod als Jodid-Ion enthaltender neutraler (p_H 7,0), 0,2%iger Natriumacetatlösung gesaugt. Die colorimetrische Untersuchung ergab:

$$R = 3 \gamma / 1,0 \text{ ccm}$$

$$R = 30 \gamma / 10,0 \text{ ccm}$$

$$V/203 \text{ l} = 20 \gamma$$

$$V/cbm = 98 \gamma, (F = 0,189) \cdot 98 = 18,62 \gamma \text{ O}_3/cbm.$$

Das bedeutet, in 1,0 ccm Beschickungsflüssigkeit wurde ein Rest von 3 γ Jod als Jodid-Ion gefunden, in 10 ccm also 30 γ Jod. Der Verlust war bei 203 l folglich 20 γ Jod. Das entspricht bei 1 cbm 98 γ Jod. Es liegen also vor $F \cdot 98$ bzw. $0,189 \cdot 98 = 18,62 \gamma$ Ozon in 1 cbm Luft.

Die Bestimmung des Gesamtlorgehaltes der Luft.

Der Gesamtlorgehalt der Luft, d. h. die in den Wassertropfchen der Atmosphäre gelösten Verbindungen des Chlors und das in irgendeiner Form gasförmig vorliegende Chlor wurden bisher u. a. bestimmt entweder — bei konzentriertem Vorliegen — durch das Hindurchleiten der Luft durch mehr oder weniger konzentrierte wäßrige Lösungen von Natron- oder Kalilauge, oder — bei Untersuchungen der Rohluft mit geringem Gehalt — durch das Hindurchleiten durch dest. Wasser. In beiden Fällen wurde anschließend mit Silbernitrat unter Anwendung von

neutralem Chromat als Indikator titriert. Die alkalische Lösung war zuvor mit Salpetersäure und Natriumacetat neutralisiert worden.

Bestimmte Beobachtungen ließen vermuten, daß bei dem Hindurchleiten durch dest. Wasser infolge von Oxydationsvorgängen Verluste eintreten, und zwar auch dann, wenn die Luft nur sehr geringe Mengen an Chlorid enthält. Es war aber auch nicht möglich, nach dem Hindurchleiten von Spuren an Chlor oder Chlorverbindungen durch verhältnismäßig konz. Lauge eine quantitative Titration folgen zu lassen. Denn durch die Neutralisation konz. Lauge mit Salpetersäure und Natriumacetat steigt der Salzgehalt so an, daß der Farbumschlag des Indikators für die Feststellung von Spuren zu ungenau wird.

Zur Durchführung von Spuren- und Schnellanalysen (bei konzentriertem Vorliegen) mußte daher der unterste Grad der Konzentration der Lauge unter Einhalten möglichst geringer Mengen der Beschickungsflüssigkeit ermittelt werden, bei dem ein quantitatives Festhalten noch gewährleistet ist und gleichzeitig auch der Farbumschlag ein möglichst genauer, d. h. deutlicher. Wie aus den Hauptuntersuchungen zu ersehen ist, wird dies erreicht durch Anwendung einer 1,2%igen Kalilauge bei einer Luft mit normalem Oxydationswert. Liegen jedoch oxydierende Stoffe, wie Ozon, Nitrite u. a. in stark erhöhtem Maße vor, oder sind Chlorverbindungen, bezw. Chlor in größeren Mengen vorhanden, so muß eine 1,5%ige Lösung verwendet werden.

Bei länger andauernden, bezw. Normalanalysen konzentriert vorliegenden Chlors oder seiner Verbindungen können und müssen bedeutend konzentriertere Laugen angewendet werden, da sonst die Kalilauge bald nicht mehr in genügendem Überschuß vorliegt und die Verringerung der Genauigkeit des Farbumschlags wegen der Menge der vorliegenden Chlor-Ionen nicht ins Gewicht fällt.

Ausführung.

An Apparaturen sind zur Ausführung notwendig bei klimatischen Untersuchungen der Rohluft die dritte Größenordnung der Entnahmeapparatur (3) — bei Kontrolluntersuchungen in Kochsalzinhalatorien usw. die zweite und erste Größenordnung — und bei Untersuchungen in Gaskammern oder vergiftetem Gelände vornehmlich die erste Größenordnung.

Die erste Größenordnung beansprucht Waschrohr Typ 3, Höhe 45 cm, Weite des Waschraumes 3 cm, geeignet für 10 cm Beschickungsflüssigkeit und einen Durchgang bis etwa 400 l Luft je Stunde — die zweite Waschrohr Typ 4, Höhe 75 cm, Weite des Waschraumes 6 cm, geeignet für etwa 50 cm Beschickungsflüssigkeit und einen Durchgang von 2–4 cbm Luft je Stunde — die dritte Waschrohr Typ 5, Höhe 75 cm, Weite des Waschraumes 8,5 cm, geeignet für 100–200 cm Beschickungsflüssigkeit und einen Durchgang von etwa 8 cbm Luft je

Stunde. — Als Filter für diese Rohre kommen in Betracht die Schott'schen Frittfilter Nr. 1 und 2 mit einer Porenweite (25) von $100-120\ \mu$ und von $40-50\ \mu$.

An weiterem Material werden gebraucht einige Bechergläser zu $100\ \text{cm}$, eine Bürette, eingeteilt in $1,100\ \text{cm}$, Pipetten, eingeteilt in $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}\ \text{cm}$, einige Flaschen, ein Büettenhalter mit Klammer, Kochvorrichtung (Bunsenbrenner, Spiritusbrenner oder elektrische Heizplatte).

An Reagenzien müssen vorhanden sein eine chlorfreie $1,2^\circ$ ige, bezw. etwa $0,2\ \text{n}$ -Kalilauge, eine chlorfreie $1,5^\circ$ ige, bezw. etwa $0,27\ \text{n}$ -Kalilauge, chlorfreies destilliertes Wasser, eine wäßrige Lösung von Silbernitrat ($1\ \text{cm} = 1\ \text{mg Cl}$), eine 10° ige wäßrige Lösung von neutralem Chromat, $2\ \text{n}$ -Salpetersäure, Natriumacetat, Methylorange.

Zur Ausführung wird die in Betracht kommende Apparatur aufgestellt, das dazugehörige Waschrohr mit Lauge beschickt, Luft in entsprechender Menge und Zeit hindurchgeleitet und anschließend nach Mohr, bezw. Winkler (29) unter Anwendung einer Reduktionstabelle titriert. Also z. B.:

I. Bei klimatischen Untersuchungen der rohen Luft: Anwendung der dritten Größenordnung mit Rohr Typ 5, Beschickung $100\ \text{cm}$ $1,2^\circ$ ige Kalilauge, Auswaschen etwa $30\ \text{cbm}$ in 3—4 Stunden, bei trockener Luft Nachgeben von dest. Wasser während der Entnahme, nach der Entnahme Ablaufenlassen der Lauge in das Beschickungsgefäß, Nachwaschen des Rohres mit dest. Wasser, Umschütten der gesamten Flüssigkeit in ein Becherglas für $200\ \text{cm}$, tropfenweises schwaches Ansäuern mit Salpetersäure unter Zugabe eines möglichst kleinen Tropfens Methylorange-Lösung, Aufkochen und Eindampfen auf $100\ \text{cm}$, Erkaltenlassen, Neutralisieren mit einem kleinen Krystall-Natriumacetat, Hinzugeben von $1\ \text{cm}$ der Chromatlösung und Titrieren mit der Silbernitratlösung unter Vergleich mit einer Lösung ähnlicher Konzentration der Lauge und des Chromates, um den Farbumschlag möglichst genau erkennen zu können.

II. Bei Untersuchungen von mit Chlor oder Chloriden leicht versetzter Luft wie in Badeorten mit Gradierwerken oder in der Nähe von Betrieben mit chlor- oder chloridhaltigen Abgasen: Anwendung der zweiten Größenordnung mit Rohr Typ 4, Beschickung etwa $50\ \text{cm}$ $1,2^\circ$ ige Kalilauge, Auswaschung etwa $10\ \text{cbm}$ in 3—4 Stunden, bei trockener Luft Nachgeben von dest. Wasser während der Entnahme, nach der Entnahme Ablaufenlassen der Lauge in das Beschickungsgefäß, Nachwaschen des Rohres mit dest. Wasser, Umschütten der gesamten Flüssigkeit in ein Becherglas für $100\ \text{cm}$, tropfenweises schwaches Ansäuern mit Salpetersäure unter Zugabe eines möglichst kleinen Tropfens Methylorange-Lösung, Aufkochen und Eindampfen auf $50\ \text{cm}$, Erkalten-

lassen. Neutralisieren mit einem kleinen Krystall Natriumacetat. Dann gibt man 0,5 *ccm* der Chromatlösung zu und verfährt weiter wie bei I.

III. Bei Untersuchungen von chlor- oder chloridreicher Luft in Gaskammern, -Wolken-, Kochsalzinhalatorien usw., Anwendung der ersten Größenordnung mit Rohr Typ 3, Beschickung 10 *ccm* 1,5%ige Kalilauge, Auswaschung etwa 2–6 *l* in 1–2 Minuten, nach der Entnahme Absaugen der Lauge in das Beschickungsgefäß, Nachwaschen des Rohres mit dest. Wasser und weiter wie bei II bzw. I, allerdings unter Eindampfen auf nur 10 *ccm* und unter Zugabe von nur 0,1 *ccm* der Chromatlösung.

Das Verfahren kann leicht weiterhin modifiziert werden; so können z. B. bei der Untersuchung wandernder Gaswolken größere Mengen Luft im Bruchteil einer Minute durch Apparaturgrößenordnung 2 entnommen werden. Die Menge der Lauge kann dabei auf 30 *ccm* herabgesetzt werden. Die Konzentration der Lauge richtet sich nach der Konzentration des vorliegenden Chlors oder der Chloride.

Die Berechnung des Ergebnisses erfolgt bei klimatologischen Untersuchungen am besten auf Cl-Gehalt in 1 Raummeter Luft, bei Kontrolluntersuchungen soweit keine besonderen Chlorverbindungen einheitlicher Form vorliegen - auf Cl-Gehalt in 10 oder in 1 *l* Luft.

Zu der Genauigkeit der Titration nach Mohr, bzw. Winkler ist zu sagen, daß bei Anwendung der unter I. und II. genannten Konzentration der Farbumschlag bei 0,05 *ccm* AgNO_3 -Lösung, d. h. also beim Vorliegen von 0,05 *mg* Cl noch gut erkannt werden kann und auf 0,01 *mg* Cl annähernd zu schätzen ist. Bei Anwendung höherer Konzentrationen der Beschickungsflüssigkeit wird der Umschlag bedeutend ungenauer. Da in diesen Fällen jedoch zumeist auch höhere Konzentrationen von Chlor oder Chloriden der Luft untersucht, d. h. größere Mengen hiervon durch die Beschickungsflüssigkeit aufgenommen werden, so vergrößert sich der Fehler prozentual nicht. Hingegen muß man sich darüber klar sein, daß bei Untersuchungen von Chlorgasen etwa $\frac{1}{6}$ des aufgenommenen freien Chlores in Chlorat übergeht und bei der Titration mit Silbernitrat nicht erfaßt wird. Die bei diesen Untersuchungen erzielten Werte sind auch bei Anrechnung des Verlustes nicht absolut genau, da ein Teil des Chlors in der Feuchtigkeit der Luft Chlorid u. a. bildet. Bei klimatischen Untersuchungen roher Luft liegt dieser Anteil an und für sich innerhalb der Fehlergrenze, da das in die Luft gelangende freie Chlor mit, bzw. in der Feuchtigkeit der Atmosphäre überwiegend Salzsäure und Chloride bildet. Ein Reduzieren der geringen Spuren Chlorat vor der Titration noch in der alkalischen Lösung mit Devardascher Legierung hat sich leider als nicht genügend quantitativ erwiesen.

Vorversuche.

Zur Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes der rohen Luft wurden zunächst große gemessene Mengen derselben in capillarer Verteilung durch destilliertes Wasser hindurchgeleitet; hierauf wurde der Chlorwert durch Titration nach Mohr, bezw. Winkler (29) bestimmt.

Es zeigte sich, daß selbst nach dem Hindurchleiten großer Luftmengen 50 *cbm* und mehr durch fünf hintereinander geschaltete Waschrohre Typ 4, die mit je 50 *ccm* dest. Wasser beschickt waren, nur selten ganz geringe Chlormengen gefunden wurden.

Da vermutet werden konnte, daß beim Auswaschen durch den Luftstrom Chlor verloren geht, wurde daraufhin destilliertes Wasser mit einer bekannten Chloridmenge versetzt und erneut ein Luftstrom in capillarer Verteilung hindurchgeleitet. Das verdunstete Wasser wurde während des Versuches von Zeit zu Zeit durch chlorfreies Wasser ersetzt. Von einer Reihe von 20 gleichartig ausgefallenen Versuchen sei der Raumersparnis halber nur folgender angeführt:

Im Waschrohr Typ 4 wurden 100 *ccm* dest. Wasser mit 0,135 *mg* Chlorid-Ion in Form von Natriumchlorid versetzt; dann wurden mit Apparatur Größenordnung 2 in 21 Stunden 27 *cbm* Luft hindurchgesaugt. Der p_H -Wert des destillierten Wassers war 5,8–6,0.

Die nachfolgende Titration der Beschickungsflüssigkeit ergab 0,051 *mg* Cl. Bei einer Geschwindigkeit des Hindurchströmens der Luft von 1,28 *cbm* je Stunde durch 100 *ccm* dest. Wasser haben 27 *cbm* Luft also 0,084 *mg*, d. h. über 50% des ursprünglich als Chlorid-Ion vorliegenden Chlors herausgewaschen.

Während nach den niedrigen Ergebnissen bei den Bestimmungen in der Rohluft noch vermutet werden konnte, daß das Chlorid-Ion, gelöst in Schwebestoffen (feinsten Wassertröpfchen) der Luft durch Filter und Beschickungsflüssigkeit mit den Tröpfchen hindurchgerissen wird — was von Nebeln bekannt ist — legten diese Ergebnisse nahe, anzunehmen, daß chemische Reaktionen für den Verlust an Chlor verantwortlich sind. Als Arbeitshypothese wurde angenommen, daß durch die oxydierenden Bestandteile der Luft (Ozon, Stickoxyde) das normale Gleichgewicht von gelöstem Cl' $\rightleftharpoons$ ClO' sich zunächst stark nach rechts verschiebt und dann eine gegenseitige Reduktion und Oxydation erfolgt unter Freiwerden von Chlorgas, das der Luftstrom sodann zum Teil hinwegführt. Zum Teil aber gehen auch geringe Mengen des Chlors in Chlorat über und sind als solche mit Silbernitrat nicht erfaßbar.

Um die erstere Annahme zu prüfen, wurden dreierlei Versuche über den Chlorverlust von künstlichem, sehr stark verdünntem Meerwasser bei dem Hindurchleiten roher Luft, schwach ozonisierter und stark ozonisierter Luft angestellt.

Das mit dest. Wasser sehr stark verdünnte Meerwasser (etwa 1:2000) enthielt 1,70 mg Cl in 100 ccm. Der pH-Wert war 8,1. In der zur Auswaschung benutzten Luft wurden durch eine Paralleluntersuchung in 15 cbm unter 0,025 mg Cl festgestellt, eine Menge, die bei diesen Arbeiten nicht stört. Durch 50 ccm des verdünnten Meerwassers wurden nun gesaugt I. 7 cbm Rohluft in 2 Stunden, 11 Minuten, 15 Sekunden, II. 7 cbm mittels eines Siemens-Ozonisators schwach ozonisierter Luft in 2 Stunden, 55 Minuten gesaugt, III. 7 cbm mittels eines Siemens-Ozonisators sehr stark ozonisierter Luft in 2 Stunden, 24 Minuten, 50 Sekunden.

Die Ergebnisse der nachfolgenden Titration siehe Tab. VI (S. 414). Man erkennt deutlich, daß der Chlorverlust des verdünnten Meerwassers durch die Einwirkung des Ozons ein außerordentlich erhöhter ist. Diese Ergebnisse zeigen aber auch, daß nicht nur destilliertes Wasser, sondern auch neutrale, bezw. schwach alkalische anorganische Salzlösungen ähnlich dem Meerwasser ungeeignet sind als Waschflüssigkeiten zum Festhalten des Chlores der Luft, und daß Angaben über den Chlorgehalt der Luft, die auf Grund von Luftauswaschungen mit destilliertem Wasser ausgeführt sind, ungenau sein müssen.

Hauptversuche.

Zwecks weiterer Versuche wurde nun zu in dest. Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd als Waschflüssigkeit gegriffen. Da es zu der nachherigen Titration nach Mohr, bezw. Winkler notwendig ist, daß die Kalilauge mit Salpetersäure und Natriumacetat neutralisiert wird, und weil, wie schon oben gesagt ein höherer Salzgehalt der titrierten Lösung den Farbumschlag des Chromates als Indikator ungenau macht, mußte der praktisch geeignetste unterste Grad der Konzentration der Lauge ermittelt werden, bei dem ein quantitatives Festhalten des Chlors der Luft noch gewährleistet ist.

Zur Ausführung solcher Versuche wurden zwei Waschgefäße Typ 4 hintereinandergeschaltet und die Kaliumhydroxydkonzentration der Beschickungsflüssigkeit so lange erhöht, bis kein Chlor mehr von dem ersten Waschgefäß in das zweite gelangte. Die Kaliumhydroxydkonzentration in den hintereinander geschalteten Gefäßen war die gleiche. Es wurde durch eine Quarzlampe stark ozonisierte Luft an verschiedenen Tagen hindurchgesaugt, weshalb die Gesamtchlorwerte der einzelnen Analysen nicht übereinstimmen. In dem zweiten Waschgefäß ist selbstverständlich auch ein geringer Chlorverlust anzunehmen, wenn in dem ersten Gefäß ein solcher eintritt. Von einer Reihe von Versuchen seien fünf hier in Tab. VII (S. 414) angeführt.

Für den Versuch Nr. 1 wurden 14 cbm stark ozonisierte Luft in 7 Stunden, 32 Minuten, 12 Sekunden durch 50 ccm 0,35°ige Kalilauge

im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt.

Für Versuch Nr. 2 wurden 14 *cbm* stark ozonisierte Luft in 15 Stunden, 33 Minuten durch 100 *ccm* 0,7%iger Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt.

Für den Versuch Nr. 3 wurden 14 *cbm* stark ozonisierte Luft in 5 Stunden, 36 Minuten durch 100 *ccm* 1,2%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt.

Für den Versuch Nr. 4 wurden 14 *cbm* stark ozonisierte Luft in 5 Stunden durch 100 *ccm* 1,5%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt.

Für den Versuch Nr. 5 wurden 14 *cbm* stark ozonisierte Luft in 5 Stunden, 49 Minuten, 48 Sekunden durch 100 *ccm* 1,5%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei geringer Konzentration der Kaliumhydroxydlösung und einem hohen Ozongehalt der Luft (Nr. 1) etwa 60% des Gesamtchlors in das zweite Waschgefäß mitgerissen werden. Bei Erhöhung, bzw. Verdoppelung der Konzentration geht die Menge des mitgerissenen Chlors schon auf etwa 20% zurück. Die Konzentration von 1,2%iger Kaliumhydroxydlösung (Vers. Nr. 3) dagegen gewährleistet bei normaler Rohluft schon eine quantitative Bestimmung. Bei starker, in dieser Größenordnung in der Atmosphäre nicht vorkommender Ozonisierung der Luft tritt nur noch ein Verlust von etwa 3% ein. Mit einer Konzentration von 1,5 *g* Kaliumhydroxyd in 100 *ccm* wäßriger Lösung als Beschickungsflüssigkeit ist man jedoch sicher, auch bei hohem Oxydationswert der Luft keine praktisch wesentlichen Verluste mehr zu erleiden. Siehe Vers. Nr. 4 und 5.

Es schließen sich Untersuchungen an mit derselben Apparateanordnung wie eben in einem mit Salzsäure vergifteten Gelände. Die Luft war nicht ozonisiert. Von mehreren gleichartigen Versuchsreihen sei eine in Tab. VIII (S. 414) angeführt.

Für Versuch Nr. 1 wurden in 20 *cm* Höhe über dem Boden, mit dem Wind, am vorderen Rande des mit Salzsäure vergifteten Geländes 200 *l* in etwa 2 Minuten durch 100 *ccm* 0,35%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt. Danach wurde mit 6,8 *cbm* nicht mit Salzsäure versetzter Rohluft nachgewaschen.

Für Versuch Nr. 2 wurden 20 *cm* über dem mit Salzsäure vergifteten Gelände 200 *l* in etwa 6 Minuten durch 100 *ccm* 0,7%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt. Weiter wurde wie bei Nr. 1 verfahren.

Für Versuch Nr. 3 wurden 10 *cm* über dem mit Salzsäure vergifteten Gelände 200 *l* in etwa 5 Minuten durch 100 *ccm* 1,2%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt. Weiter wurde wie bei 1 verfahren.

Für Versuch Nr. 4 wurden in 20 *cm* Höhe gegen den Wind am hinteren Rande des mit Salzsäure vergifteten Geländes in etwa 2,5 Minuten 200 *l* durch 100 *ccm* 1,5%ige Kalilauge im ersten Waschrohr und anschließend durch eine gleiche Lösung im zweiten Waschrohr gesaugt. Weiter wurde wie bei Nr. 1 verfahren.

Es ergibt sich wiederum ein ähnliches Bild wie beim Hindurchleiten stark ozonhaltiger Luft. Infolge der hohen Konzentration des Gesamtchlorgehaltes der Luft wird bei der Auswaschung in verdünnten Kaliumhydroxydlösungen ein Teil — jedenfalls als Salzsäure — von dem Luftstrom in das zweite Waschrohr mitgerissen. Der Prozentsatz des Verlustes ist bei diesen Versuchen bedeutend geringer als bei dem Hindurchleiten stark ozonisierter Luft. Jedoch trifft dies selbstverständlich nur so lange zu, wie keine starke Erniedrigung der KOH-Konzentration infolge Bildung von KCl entsteht. Die Konzentration der Beschickungsflüssigkeit von Nr. 3 dürfte gerade eben für praktische Versuche genügen, dennoch wird es besser sein, die 1,5%ige Lösung anzuwenden, damit bei der Aufnahme von Wasser aus einer feuchten Luft keine Verdünnung eintritt, die stört. Das Ergebnis deckt sich also praktisch mit demjenigen beim Hindurchleiten stark ozonisierter Luft.

Es folgen zwei Beispiele für die Anwendung des Verfahrens bei klimatischen Untersuchungen:

I. 30 *cbm* Rohluft in Bad Nauheim haben bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 *cbm*/Stde. in 100 *ccm* chlorfreier 1,5%iger wäßriger Kaliumhydroxydlösung 0,156 *mg* Chlor zurückgelassen. Das sind 0,0052 *mg* Chlor in einem Raummeter Luft.

II. 6,6 *cbm* durch die Gradierwerke in Bad Nauheim mit Salz geschwängerte Luft haben bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 *cbm*/Stde. in 100 *ccm* chlorfreier 1,5%iger wäßriger Kaliumhydroxydlösung 0,990 *mg* Chlor zurückgelassen. Das sind 0,15 *mg* Chlor in einem Raummeter Luft.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes wurde zur Verwendung für Spuren- und Schnellanalysen geprüft und ausgearbeitet. Die Apparatur war hierbei unter Hinzufügung des einen oder anderen Teiles, bzw. unter Auswechslung verschiedener Typen von Waschrohren dieselbe. Sie ist leicht transportfähig.

(Fortsetzung der Zusammenfassung S. 414, nach Tab. VIII.)

Tabelle II.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits und des Ozons der Luft.

Nr.	V/10 l in γ Jod	NO ₂ /10 l in γ	O ₃ /10 l in γ	Auswasch- geschwindig- keit l/Stde.	pH-Wert der Wasch- flüssigkeit	Bemerkungen
1	—	—	—	150	7,0	I. In der Klimakammer ist die Quarzlampe in Betrieb. II. Die entnommene Luft ist zuvor auf 200° C erhitzt. III. Ozonbestimmung.
2	325,0	—	61,42	150	7,0	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung in derselben Zeit entnommen. III. Ozonbestimmung.
3	12,5	4,52	—	80	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die Luft ist in derselben Zeit entnommen und auf 200° C erhitzt. III. Nitritbestimmung.
4	350,0	—	—	150	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung in derselben Zeit entnommen. III. Gesamtoxydationswertbestimmung.
5	—	—	—	80	7,0	I. Dasselbe eine Stunde später. II. Die entnommene Luft ist auf 200° C erhitzt. III. Ozonbestimmung.
6	162,0	—	30,62	150	7,0	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung während derselben Zeit entnommen. III. Ozonbestimmung.
7	19,0	6,88	—	80	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die entnommene Luft ist auf 200° C erhitzt. III. Nitritbestimmung.
8	193,0	—	—	150	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung während derselben Zeit entnommen. III. Gesamtoxydationswertbestimmung.
9	61,5	—	11,62	80	7,0	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung durch den Ofen geleitet. III. Ozonbestimmung.
10	—	—	—	100	7,0	I. In der Klimakammer ist der Siemens-Ozonisator in Betrieb. II. Die Luft ist auf 200° C erhitzt. III. Ozonbestimmung.

11	334,3	—	63,2	50	7,0	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung während derselben Zeit entnommen. III. Ozonbestimmung.
12	75,0	27,1	—	100	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die entnommene Luft ist auf 200° C erhitzt. III. Nitritbestimmung.
13	—	—	—	250	7,0—6,4	I. In der Klimakammer ist die Quarzlampe in Betrieb. II. Die Luft ist auf 200° C erhitzt. III. Ozonbestimmung.
14	975,0	—	—	120	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die Luft ist nicht erhitzt und zur gleichen Zeit entnommen. III. Gesamtoxydationswertbestimmung.
15	—	—	—	200	7,0 6,2	I. Dasselbe. II. Die Luft ist auf 200° C erhitzt. III. Ozonbestimmung.
16	über 4000,0	—	—	200	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die Luft ist ohne Erhitzung zur gleichen Zeit entnommen. III. Gesamtoxydationswertbestimmung.
17	—	—	—	250	7,0—5,8	I. In der Klimakammer ist der Siemens-Ozonisator in Betrieb. II. Die Luft wurde auf 200° C erhitzt. III. Ozonbestimmung.
18	138,4	—	—	250	unter 2,8	I. Dasselbe. II. Die Luft ist zur gleichen Zeit ohne Erhitzung entnommen. III. Gesamtoxydationswertbestimmung.
19	3200,0	1158,0	—	400	unter 2,8	I. In der Klimakammer ist die Luft mit Stickstoffdioxid stark geschwängert. II. Nach der Entnahme sind noch 50 l Rohluft durch die Waschflüssigkeit gesaugt. III. Nitritbestimmung.
20	3230,0	1169,9	—	400	unter 2,8	I. II. und III. dasselbe. Die Entnahme erfolgte zur gleichen Zeit.
21	700,0	253,4	—	300	unter 2,8	I. In gleicher Weise wie zuvor, es wurden weniger Stickoxyde entwickelt. II. Nach der Entnahmen sind noch 30 l Rohluft durch die Waschflüssigkeit gesaugt. III. Die Luft ist auf 200° C erhitzt. IV. Nitritbestimmung.

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	V/10 l in γ Jod	NO ₂ /10 l in γ	O ₃ /10 l in γ	Auswasch- geschwindig- keit l/Stde.	pH-Wert der Wash- flüssigkeit	Bemerkungen
22	983,0	356,0	—	300	unter 2,8	I. Dasselbe zur gleichen Zeit wie Nr. 21. II. Nach der Entnahme sind noch 50 l Rohluft durch die Waschflüssigkeit gesaugt. III. Die Luft ist nicht erhitzt. IV. Nitritbestimmung.
23	580,0	210,0	—	300	unter 2,8	I. Dasselbe 90 Min. nach Nr. 21 und 22 entnommen. II. Nach der Entnahme sind 50 l Rohluft durch die Waschflüssigkeit gesaugt. III. Die Luft ist auf 200° C erhitzt. IV. Nitritbestimmung.
24	580,0	210,0	—	300	unter 2,8	I. Dasselbe zur gleichen Zeit wie Nr. 23 entnommen. II. Nach der Entnahme sind 50 l Rohluft durch die Waschflasche gesaugt. III. Die Luft ist nicht erhitzt. IV. Nitritbestimmung.
25	576,0	208,0	—	200	unter 2,8	I. Dasselbe, 30 Min. nach Nr. 23 und 24 entnommen. II. Nach der Entnahme sind 50 l Rohluft durch die Waschflasche gesaugt. III. Die Luft ist auf 200° C erhitzt. IV. Nitritbestimmung.
26	580,0	210,0	—	200	unter 2,8	I. Dasselbe zur gleichen Zeit wie Nr. 25. II. Nach der Entnahme sind 50 l Rohluft durch die Waschflüssigkeit gesaugt. III. Die Luft war nicht erhitzt. IV. Nitritbestimmung.
27	1208,0	437,0	—	400	unter 2,8	I. In gleicher Weise. II. Die Luft ist vor der Entnahme durch den kalten Heizofen geleitet. III. Der Ofen ist vor der Entnahme mit 4 l vorgespült. IV. Nitritbestimmung.
28	2016,0	1055,0	—	300	unter 2,8	I. Dasselbe zur gleichen Zeit entnommen wie Nr. 27. II. Die Luft ist unmittelbar entnommen. III. — IV. Nitritbestimmung.

29	545,0	197,0	400	unter 2,8	I. In gleicher Weise. II. Die Luft ist vor der Entnahme durch den kalten Heizofen geleitet. III. Der Ofen ist vor der Entnahme mit 150 l vorgespült. IV. Nitritbestimmung.
30	555,0	200,9	300	unter 2,8	I. Dasselbe zu gleicher Zeit wie Nr. 29. II. Die Luft ist unmittelbar entnommen. III. — IV. Nitritbestimmung.
31	3,4	1,2	50	unter 2,8	I. Entnahme von Rohluft im Freien. II. Die Luft ist im Ofen auf 200° C erhitzt. III. Der für die vorherigen Versuche benutzte Ofen ist mit 5 cbm Rohluft vorgespült. IV. Nitritbestimmung.
32	1,33	—	50	unter 2,8	I. Dasselbe zu gleicher Zeit. II. Nicht erhitzt, unmittelbar entnommen. III. — IV. Gesamtoxydationswertbestimmung.
33	1,78	0,64	50	unter 2,8	I. In gleicher Weise. II. Auf 200° C im Ofen erhitzt. III. Der für die vorherigen Versuche benutzte Ofen ist erneut mit 5 cbm vorgespült. IV. Nitritbestimmung.
34	0,78	—	50	unter 2,8	I. Dasselbe in gleicher Weise. II. Nicht erhitzt, unmittelbar entnommen. III. — IV. Gesamtoxydationswertbestimmung.
35	0,50	0,18	50	unter 2,8	I. In gleicher Weise. II. Auf 200° C erhitzt. III. Frische Wirbelkörper, entsprechende Vorspülung des Ofens. IV. Nitritbestimmung.
36	990,0	—	100	7,0	I. In der Klimakammer ist die Quarzlampe in Betrieb.
a	—	—	100	7,0	II. Die Entnahme erfolgt unmittelbar. III. Ein zweites Waschgefäß a) ist nachgeschaltet. IV. Nach Entnahme durch a) noch 50 l Rohluft gesaugt. V. Ozonbestimmung.
37	633,4	—	100	7,0	I., II., III., IV., V. Dasselbe.
a	—	—	100	7,0	
38	138,0	50,0	250	unter 2,8	I. In der Klimakammer sind Stickstoffdioxide chemisch entwickelt. II. Die Auswaschung erfolgt unmittelbar, ohne vorherige Erhitzung durch saure Lösung. III. Nitritbestimmung.

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	V/10 l in γ Jod	NO ₂ /10 l in γ	O ₂ /10 l in γ	Auswasch- geschwindig- keit t/Stde.	pH-Wert der Wasch- flüssigkeit	Bemerkungen
39	—	—	—	250	7,0 5,8	I. Dasselbe zur gleichen Zeit. II. Die Auswaschung erfolgt unmittelbar ohne vorherige Erhitzung durch neutrale Lösung. III. Nitritbestimmung.
40	über 1000,0	über 362,0	—	250	unter 2,8	I. In gleicher Weise. II. Die Auswaschung erfolgt unmittelbar ohne vorherige Erhitzung durch saure Lösung. III. Nitritbestimmung.
41	—	—	—	250	7,0 6,2	I. Dasselbe zur gleichen Zeit. II. Die Entnahme ist unmittelbar ohne vorherige Erhitzung durch neutrale Lösung. III. Nitritbestimmung.
42	975,0	353,0	—	120	unter 2,8	I., II., III. Ebenso wie bei Nr. 38 und Nr. 40.
43	—	—	—	120	7,0 6,4	I., II., III. Ebenso wie bei Nr. 39 und Nr. 41.

Tabelle IV.

Versuche über den colorimetrischen Nachweis des Nitrits der Luft mit Ilosvayschem Reagens.

Nr.	Liter Luft	Ilosvaysche Farbreaktion im			
		1.	2.	3.	4. Waschrohr, Typ 1
1	2	kaum rosa	keine	keine	keine
2	5	schwach rosa	kaum rosa	keine	keine
3	10	rosa	schwach rosa	schwach rosa	kaum rosa
4	20	deutlich rosa	rosa	schwach rosa	schwach rosa
Nach einer Stunde ohne weiteren Hindurchgang von Luft sind die Farben von Nr. 4					
5	—	rot	deutlich rosa	deutlich rosa	rosa

Tabelle III.

Versuche über den Verlust an Stickstoffdioxid durch das Verhaften an der Oberfläche der Wirbelkörper des Heizofens.

Nr.	Liter Luft	Washzeit in Min.	Ilosvaysche Reaktion ¹	Bemerkungen
1	20	4	kaum rosa	Frischbeschickung des Heizrohrs mit Aluminiumspänen . Die Luft ist auf 200° C erhitzt und in der Aluminiumkühlschlange auf Zimmertemperatur abgekühlt. Ilosvaysche Reagens ist in Waschgefäß Typ 1 der Kühlschlange nachgeschaltet.
2	45	9	deutlich rosa	
3	60	12	stark rosa	
4	65	13	rot	
5	10	2	deutlich rosa	Das Ilosvaysche Reagens ist erneuert. Die Aluminiumspäne sind dieselben wie bei Nr. 1—4.
6	15	3	kaum rosa	Frischbeschickung mit kurzen Glasröhren . Die Luft ist auf 200° C erhitzt und in der Aluminiumkühlschlange auf Zimmertemperatur abgekühlt. Ilosvaysches Reagens ist in Waschgefäß Typ 1 der Kühlschlange nachgeschaltet.
7	30	6	kaum rosa	
8	45	9	deutlich rosa	
9	55	11	stark rosa	
10	60	12	rot	Das Ilosvaysche Reagens ist erneuert. Die kurzen Glasröhren sind dieselben wie bei Nr. 6—10.
11	10	2	deutlich rosa	
12	10	2	deutlich rosa	Die Luft wurde ohne den Ofen zu durchströmen unmittelbar durch das Ilosvaysche Reagens geleitet.

Tabelle V.

Versuche zur Genauigkeitsprüfung des Ozonbestimmungsverfahrens.

Nr.	V/cbm in γ Jod	O ₃ /cbm in γ	Auswaschgeschwindigkeit in l/Stde.	pH-Wert der Waschflüssigkeit	Bemerkungen
1	200,0	37,8	100	7,0	I. Rohluft im Hochgebirge. II. Es ist unter a) ein zweites Waschgefäß mit gleicher Kaliumjodidlösung nachgeschaltet.
a	—	—	100	7,0	
2	132,0	24,9	100	7,0	I. u. II. dasselbe. Eine Stunde später.
a	—	—	100	7,0	
3	112,0	21,2	100	7,0	I. u. II. dasselbe. Eine Stunde danach.
a	—	—	100	7,0	
4	167,0	31,5	100	7,0	I. u. II. dasselbe. Eine weitere Stunde später.
a	—	—	100	7,0	
5	121,0	22,9	100	7,0	I. u. II. dasselbe. Wiederum eine Stunde später.
a	—	—	100	7,0	

Luftanalysen zur Ausarbeitung der Gesamtchlorbestimmung.

Tabelle VI.

Nr.	Auswasch- geschwin- digkeit cbm/Stde.	Nach Durchlaß von 7 cbm chlorarmer Luft	Verlust an Cl in mg	Verlust an Cl in %	Bemerkungen
1	3,2	0,69	0,16	18,8	I. Die Waschflüssigkeit ist ver- dünntes Meerwasser mit 0,85 mg Cl'. II. Der pH-Wert ist 8,1. Es wurde Rohluft entnommen.
2	2,4	0,49	0,36	42,3	I. u. II. dasselbe. III. Es wurde schwach ozonisierte Luft ent- nommen.
3	2,9	0,38	0,47	55,3	I. u. II. dasselbe. III. Es wurde sehr stark ozonisierte Luft ent- nommen.

Tabelle VII.

Nr.	Auswasch- geschwin- digkeit cbm/Stde.	Nach dem Auswaschen von 14 cbm stark ozonisierter Roh- luft verblieben		Mindest- Verlust im 1. Rohr in %	Konzent- ration der wäßrigen KOH- Lösung in %
		im 1. Rohr Cl in mg	im 2. Rohr Cl in mg		
1	1,9	0,38	0,56	60	0,35
2	0,9	0,41	0,10	20	0,70
3	2,5	1,59	0,05	3	1,2
4	2,8	0,14	—	—	1,5
5	2,4	0,29	—	—	1,5

Tabelle VIII.

Nr.	Auswasch- geschwin- digkeit cbm/Stde.	Nach dem Auswaschen von 7 cbm mit HCl vergifteter Luft verblieben		Mindest- Verlust im 1. Rohr in %	Konzent- ration der wäßrigen KOH- Lösung in %
		im 1. Rohr Cl in mg	im 2. Rohr Cl in mg		
1	6,0	0,96	0,42	31	0,35
2	2,0	10,33	0,75	7	0,7
3	2,4	38,79	1,31	3	1,2
4	5,0	24,66	—	—	1,5

Der Gesamtoxydationswert der Luft wird bestimmt durch den Jodverlust einer nitritfreien schwach schwefelsauren (pH-Wert unter 2,8) Kaliumjodidlösung beim Hindurchleiten einer gemessenen Menge Luft. In dieser Lösung liegt das Jodid-Ion nur in γ -Mengenordnung vor.

Das Verfahren ist anwendbar beim Vorliegen der normalerweise in der Luft vorhandenen oxydierenden Substanzen, dem Ozon und Nitrit (Wasserstoffsuperoxyd), weiterhin beim Vorliegen von Kaliumjodid in wäßriger Lösung oxydierenden Giften z. B. Chlor. Die Bestimmung erfordert bei klimatischen Untersuchungen etwa 2 Stunden, bei technischen Schnellanalysen oft nur Minuten.

Das Nitrit wird in gleicher Weise bestimmt unter vorheriger Vernichtung des Ozons durch Erhitzung der Luft auf 200° C. Infolge der Einschaltung eines Heizofens, bezw. der Komplizierung der Apparatur ist die Genauigkeit zumeist nicht befriedigend. Bei technischen, biologischen und hygienischen Untersuchungen wird das Verfahren daher zumeist durch die Gesamtoxydationswertbestimmung ersetzt, falls neben dem Nitrit keine anderen oxydierenden Stoffe in beachtlicher Menge vorliegen. Der Verlustwert wird mittels eines Faktors auf Nitrit umgerechnet. Die Bestimmung benötigt bei klimatischen Untersuchungen etwa 2 Stunden, bei technischen Schnellanalysen oft nur Minuten.

Das Ozon wird bestimmt durch den Jodverlust einer neutralen Kaliumjodidlösung beim Hindurchleiten einer gemessenen Menge Luft und Umrechnung mit einem Faktor auf O_3 . Die Bestimmung erfordert bei klimatischen Untersuchungen etwa 1–2 Stunden, bei technischen Schnellanalysen Minuten. Sie ist nicht anwendbar beim Vorliegen von freiem Chlor.

Der Gesamtchlorgehalt, bezw. alle in wäßrigen alkalischen Lösungen Chlorid bildenden Stoffe der Luft werden bestimmt durch das Hindurchleiten einer gemessenen Menge Luft durch eine 1,5%ige wäßrige (0,27 n) KOH-Lösung und anschließende Titration nach Mohr, bezw. Winkler. Die Bestimmung erfordert bei klimatischen Untersuchungen etwa 3 Stunden, bei technischen Schnellanalysen nur wenige Minuten oder Sekunden. Da beim Einleiten von freiem Chlor durch wäßrige alkalische Lösung etwa ein Sechstel desselben in Chlorat übergeht, gibt das Verfahren bei der Bestimmung der Konzentration von Chlorgas keine exakten Werte.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit Mitteln, die das Preußische Innenministerium zur Verfügung gestellt hatte, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Desgleichen habe ich zu danken Herrn Geheimrat Professor Dr. Beninde und der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

Literatur.

1. B. C. Brodie, Phil. Trans. 162, 435 (1873); vergl. diese Ztschrft. 53, 42 (1914).
2. H. Gauer, Veröffentl. a. d. Gebiete d. Medizinal-Verwalt. XXXIX, H. 6 (1933).
3. Entnahmeapparatur f. chemisch-klimatolog. u. techn. Luftuntersuchungen, diese Ztschrft. 103, 166 (1935).

4. Der Balneologe **1**, 242 (1934).
5. A. Dauvillier, Compt. rend. **197**, 1339 (1933).
6. C. Engler und W. Wild, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 1940 (1896);
vergl. diese Ztschrft. **42**, 757 (1903).
7. E. Erlwein und Th. Weyl, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 3158 (1898);
vergl. diese Ztschrft. **40**, 113 (1901).
8. F. W. P. Götz, Ergeb. d. kosm. Phys. I (1931).
9. H. Guthmann, Dissertation, Erlangen 1919.
10. L. Ilosvay, Bull. soc. chim. de Paris [3] **2**, 347 (1889); vergl. diese
Ztschrft. **33**, 223 (1894).
11. C. T. Kingzett, Journ. Chem. Soc. **64**, 792 (1880); F. P. Treadwell,
Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 9. Aufl., S. 579 (1921).
12. R. Ladenburg und R. Quasig, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**,
1184 (1901); vergl. diese Ztschrft. **40**, 602 (1901).
13. K. B. Lehmann und Hasegawa, Arch. f. Hygiene **77**, 323 (1913);
vergl. diese Ztschrft. **74**, 311 (1928).
14. L. Levin, Gifte und Vergiftungen, S. 111 (1929).
15. M. Lombard, Bull. soc. chim. de France [4] **31**, 161 (1922).
16. G. Lunge, Ztschrft. f. angew. Chem. **12**, 537 (1899).
17. R. Luther und J. K. H. Inglis, Ztschrft. f. physik. Chem. **43**, 203,
224 (1903); vergl. auch diese Ztschrft. **53**, 42 (1914).
18. F. W. Paul, A. R. Meetham und G. M. B. Dobson, Proceed. Roy.
Soc. of London, Ser. A **145**, 416 (1934).
19. G. Meißner, Unters. über d. Sauerstoff, Göttingen 1863, S. 106.
20. E. Quitmann, diese Ztschrft. **103**, 258 (1935).
21. F. Raschig und W. Prahl, Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 253 (1929).
22. Th. W. Richards und A. W. Rowe, Ztschrft. f. physik. Chem. **84**,
592 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 275 (1914).
23. E. H. Riesenfeld und F. Bencker, Ztschrft. f. anorg. Chem. **98**,
167, 180 (1916).
24. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II,
11. Aufl., S. 574 (1923).
25. L. Schulz, Beitr. z. Kenntn. d. Luft-Ionen, Ztschrft. f. physik.
Ther. **45**, 143 (1933).
26. F. P. Treadwell und E. Anneler, Ztschrft. f. anorg. Chem. **48**,
86 (1905); vergl. diese Ztschrft. **53**, 42 (1914).
27. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II,
11. Aufl., S. 574 (1923).
28. D. Vorländer und W. Gohdes, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**,
1776 (1931).
29. L. W. Winkler, diese Ztschrft. **40**, 596 (1901) u. **53**, 359 (1914).

Über ein neues krystallinisches Blutfarbstoffderivat.

Von

Dr. M. Wagenaar, Rotterdam.

[Eingegangen am 14. Oktober 1935.]

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich einen Überblick gegeben über die bis jetzt bekannten und zum Blutnachweis üblichen krystallinischen Blutfarbstoffderivate und hierbei die direkten chemischen Methoden zur Identifizierung der Blutflüssigkeit aufgeführt.

Ich erwähne daraus hier nur kurz, daß die Teichmannschen Häminkrystalle hierbei von großer Bedeutung sind, weil sie bei der Blutexpertise eine unwiderlegliche Beweiskraft haben.

Neben dieser Teichmannschen Blutreaktion muß auch die Krystallisation des Hämochromogens genannt werden.

Diese Krystalle sind zuerst von G. Takayama²⁾ beschrieben worden.

Ein tadellos wirkendes Reagens zur Bildung dieser schönen Krystalle ist von mir in der genannten Arbeit angegeben.

10 ccm Thiosulfatlösung (5%ig), 10 ccm Natronlauge (10%ig), 50 ccm Wasser, 15 ccm Pyridin und 15 ccm Glycerin.

An derselben Stelle wird auch eine Übersicht über die Faktoren gegeben, welche die Bildung der Teichmannschen Krystalle ungünstig beeinflussen können.

Durch diese Umstände, die sehr leichte Störung durch Nebensstoffe, läßt es sich erklären, daß die Teichmannsche Krystallreaktion wohl absolute Identität erweist, wenn sie positiv ausfällt, aber bei negativem Resultat keinen Beweis dafür liefert, daß gar kein Blut anwesend sein kann.

Zahlreich sind denn auch die Versuche, die ursprüngliche Methode von Teichmann zu verbessern und die Zuverlässigkeit der Reaktion in dieser Weise zu erhöhen.

Schon früher ist bemerkt worden, daß die Anwesenheit von Natriumsalicylat unzweifelhaft die Krystallisationsfähigkeit günstig beeinflussen kann. Eine große Schwierigkeit der Teichmannschen Reaktion bleibt aber immer noch das unangenehme Abdunsten des Eisessigs.

In dieser Abhandlung wird ein neues krystallinisches Blutfarbstoffderivat beschrieben, bei dessen Darstellung alle diese unangenehmen Umstände umgangen werden; es besitzt dabei eine gleichwertige oder größere Beweiskraft für den Blutnachweis. Diese Verbindung ist das Aceton-Hämin.

Wenn man irgend eine Spur Blutflüssigkeit (Blutpartikelchen, Blut-schollen, eine mit Blut verunreinigte Faser oder eingetrocknete Blut-

¹⁾ Diese Ztschrft. 79, 101 (1930). — ²⁾ Japan. Ztschrft. f. Staatsarzneik. (1912); vergl. diese Ztschrft. 79, 105 (1930).

flecken) mit einem Deckglas vorsichtig bedeckt, wobei kleine Gegenstände (Sandkörnchen oder Haarfragmente) das direkte Aneinanderkommen von Deck- und Objektglas verhindern und man einige Tropfen Aceton zufließen läßt, so werden die Blutfarbstoff enthaltenden Partikelchen mit Aceton umgeben.

Das aufgelegte Deckglas verhindert schnelle Verdunstung; schließlich wird noch 1 Tropfen verdünnter Mineralsäure zugesetzt. Schon in der Kälte bilden sich aus dem Blutfarbstoff Krystalle von Aceton-Hämin.

Vornehmlich bei stärkerer Vergrößerung sieht man, wie sich tausende kleine dichroitische Nadeln gebildet haben, die oft wohl nur geringe Abmessung haben, aber völlig charakteristisch sind.



Abb. 44.

Krystalle von Aceton-Hämin
auf einer mit Blut besudelten Faser.
(150fache Vergrößerung.)

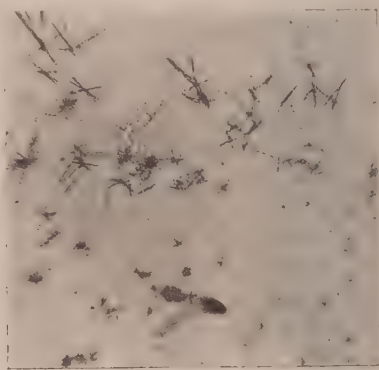


Abb. 45.

Krystalle von Aceton-Hämin
aus 0,05 mg Blut.
(150fache Vergrößerung.)

Wenn nur irgendwo eine minimale Menge Blut anwesend ist, so treten die Krystalle in Menge auf.

Niemals versagt diese Krystallisation, und die Reaktion ist daher der Teichmannschen unbedingt vorzuziehen.

Auch altes und halb verwesenes Blut gaben mir immer ein positives Resultat.

Eine Extraktion der Blutflüssigkeit ist nicht erforderlich, und auch das ist als ein günstiger Umstand zu betrachten.

Bei mit Blut befleckten Tüchern trinkt man eine verdächtige Faser mit Aceton und Mineralsäure. Bald sieht man, daß die Faser mit Büscheln schwarzer Nadeln überdeckt ist (siehe Abb. 44 und 45).

Sehr leicht gelingt es, 0,05 mg an einer Faser eingetrocknete Blutflüssigkeit auf diese Weise mit unzweifelhaftem Resultat nachzuweisen.

Über einen Sedimentometer neuer Konstruktion.

Von

Prof. Dr. Jar. Milbauer, Prag.

Böhm. techn. Hochschule.

[Eingegangen am 18. Oktober 1935.]

Für die technische Bestimmung der Absetzgeschwindigkeit der schwebenden Teilchen in Flüssigkeiten benutzt man meistens die gravimetrische Methode, welche sehr langwierig ist. Ich habe die Aus-

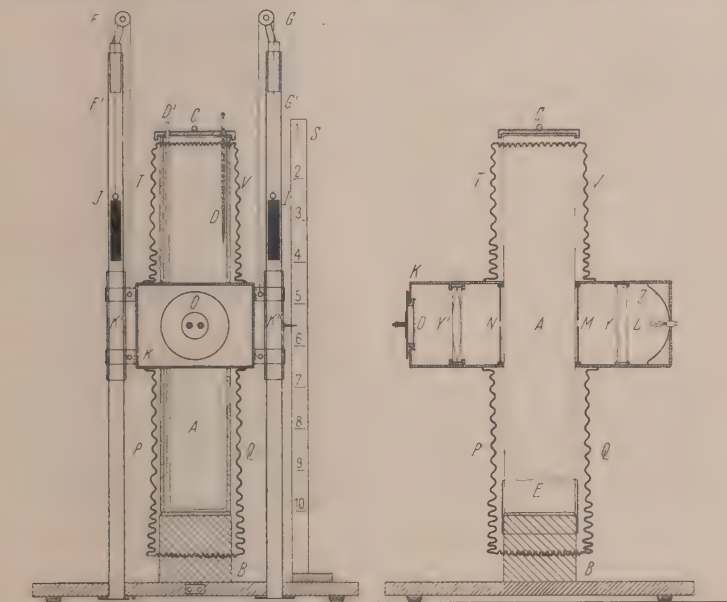


Abb. 46.

nutzung der Photozelle zu diesen Zwecken erprobt und folgende Einrichtung als zweckmäßig gefunden.

Die Lichtstrahlen der elektrischen Lampe, deren Intensität durch einen automatischen Regulator auf derselben Höhe erhalten wurde, gehen durch ein Thermofilter und einen Spalt, dann in eine Küvette, wo die Sedimentation vor sich geht; nachher passieren sie einen zweiten Spalt und einen achromatischen Kondensor und wirken auf die photoelektrische, sehr empfindliche Zelle ein. Die entstehende elektromotorische Kraft mißt man auf einem sehr feinen, aperiodischen Mikrovoltmeter. Obwohl das Prinzip sehr einfach ist, entstanden bei der Konstruktion einige Schwierigkeiten. Es ergab sich durch Umarbeiten zuletzt folgende zweckmäßige Form (siehe Abb. 46).

Eine Küvette A von 60 cm Höhe ist aus zwei geschliffenen, parallelen, 4 mm dicken Glasplatten und aus zwei gewöhnlichen Glasplatten gefertigt. Diese letzteren sind mit schwarzem Papier beklebt. Das innere Profil beträgt 6×6 cm. Die Küvette läßt sich mit einem schwarzen Deckel C schließen, durch den ein fein geteiltes, genügend langes Thermometer D geht, und zwar so, daß es bis in das Drittel der Küvette reicht. Durch eine zweite Öffnung führt die Einrichtung D' zum Mischen der Flüssigkeiten mit suspendierten Stoffen. Nachdem die Küvette beschickt worden ist, stellt man sie auf einen hölzernen Bock B und befestigt sie durch das eiserne Formstück E. Zum Rühren diente regulierte Preßluft oder eine Mischvorrichtung, welche durch eine biegsame Welle in Rotation gesetzt werden konnte. Die Menge der strömenden Luft wurde durch „Rotamesser“ gemessen, die Touren der Welle wurden durch ein Zählwerk registriert. Die zweite Vorrichtung erwies sich als empfehlenswerter, denn das Mischen mit Preßluft, auch wenn die Bläschen sehr klein waren, hat Störungen in der Sedimentation herbeigeführt. Über der Küvette bewegt sich ein hölzernes Kästchen K, das auf Seilen befestigt ist. Diese bewegen sich auf den Röllchen F und G und sind mit Gewichten I und J versehen. Um bei der Arbeit nicht von den pendelnden Gewichten gestört zu werden, sind diese in Röhren gesetzt, welche gleichzeitig als Träger des Apparates dienen. Die Gewichte sind so schwer wie das Kästchen mit der inneren Einrichtung, so daß sich alles leicht bewegen und in irgendwelcher Höhe einstellen läßt. Sehr wichtig ist, daß das Kästchen nicht pendelt, was sehr leicht durch kurze Rohransätze (K', K'') verhindert wird, die auf den Seitenwänden befestigt sind und über den Röhrenständer gleiten. Das Innere des Meßkästchens war schwarz gefärbt und in der Mitte war ein quadratischer Ausschnitt, durch welchen die Küvette ohne Erschütterung geht. Der Deckel und die Seitenwände des Kästchens sind abnehmbar. Innen auf einer Seite ist eine elektrische Birne L fest montiert und mit der elektrischen Stromleitung von 120 V durch Klemmen, welche außen hervorragen, verbunden. Um eine konstante Lichtintensität zu bekommen, wurde eine große elektrische Akkumulatorbatterie angewendet. Falls Wechselstrom zur Anwendung kommen soll, müssen die Schwankungen durch einen geeigneten Regulator immer auf derselben Spannung gehalten werden. Die elektrische Birne ist mattiert und mit einem Reflektor versehen und die Lichtstrahlen müssen erst eine Küvette Y passieren, in der sich eine Alaunlösung befindet, welche die Wärmestrahlen ausschalten muß. Dann geht das Licht durch einen Spalt M von 4 cm Länge und 40 mm Breite, dann durch die geschliffenen Wände der Küvette und deren Inhalt. Die Küvette verlassend, geht das Licht durch einen ähnlichen Spalt N wie vorher, dann passiert es einen achromatischen Kondensor Y'. Die parallelen Strahlen erreichen die ganze Fläche der Photozelle O, wozu das Modell 1934

„Photon“ der Firma Weston Electrical Company mit gutem Erfolge angewendet wurde. Der in der Photozelle entstehende Strom wurde durch ein aperiodisches Mikrovoltmeter gemessen. Um ihn nach Bedarf regulieren zu können, wurde ein feiner Rheostat eingefügt und hier Widerstand eingeschaltet, bis die Messung des destillierten Wassers am Mikrovoltmeter 1000 zeigte. Entlang der Küvette geht ein Maßstab, auf dem mit weißen Strichen und den Zahlen 0—10 die Stellung der Küvette in den verschiedenen Horizonten präzisiert ist und durch welche man die betreffende Höhe der Flüssigkeit ablesen kann. Weil jede falsche Belichtung einen großen Einfluß auf die Messung hat, muß der obere Teil der Küvette wie auch der untere mit Hüllen aus schwarzem Tuch bedeckt werden. Diese Vorrichtung erlaubt eine freie Bewegung für das Meßkästchen über der Küvette; wenn diese nach oben geschoben wird, so verkürzt sich die obere Hülle TV und streckt sich die untere PQ und vice versa.

Um den Apparat auf seine praktische Ausnutzung zu prüfen, habe ich die Fällung von Aluminiumhydroxyd in der Küvette beobachtet und mit Resultaten, welche die gravimetrische Methode gibt, verglichen und graphisch nebeneinander gezeichnet. Eine Suspension, die aus einer Lösung von 0,000292 Mol. Aluminiumsulfat je Liter mit der betreffenden Menge Natriumcarbonat nach der Gleichung:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 (\text{Na})_2\text{SO}_4 + 3 \text{CO}_2$
entsteht, wurde in den verschiedenen (acht) Höhen Nr. 2—9 der Küvette nach den bestimmten Zeitfristen beobachtet; der Zeigerausschlag des Galvanometers wurde notiert:

0'	3'	6'	9'	12'	15'	18'	21'	24'	27'	30'	45'	60'
945	950	950	965	975	980	985	990	990	990	990	990	990
940	940	950	960	970	975	980	980	985	985	985	985	985
940	940	945	960	970	975	980	985	985	985	985	985	985
940	940	945	950	965	970	975	975	980	980	980	980	980
940	940	940	945	960	970	970	975	975	980	985	985	985
935	940	940	945	955	965	970	970	970	980	980	980	980
925	925	925	930	945	955	955	960	960	965	965	965	965
915	915	915	915	930	945	950	950	955	955	955	960	960

Um die Resultate mit den gravimetrisch gefundenen vergleichen zu können, wurden erst Summen berechnet:

7,480 7,490 7,510 7,570 7,670 7,735 7,765 7,785 7,800 7,820 7,825 7,830 7,830
dann von 8,000 ($8 \times$ Wasserwert) subtrahiert:

520 510 490 430 330 265 235 215 200 180 175 170 170

die Mittel der acht Beobachtungen festgestellt und von der ersten Zahl subtrahiert:

1,3 3,9 11,3 23,8 31,9 35,7 38,2 40,0 42,5 43,2 43,8 43,8
in Prozenten ausgedrückt:

2,0 6,0 17,4 36,7 49,1 55,0 58,8 61,6 65,2 66,2 67,4 67,4
und in der graphischen Darstellung eingetragen (siehe Ab. 47, Kurve A).
Bei der gravimetrischen Bestimmung wurden die Flüssigkeiten nach den
Intervallen: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 24, 30, 45, 60 Minuten
durch das Sedimentiergerät [nach A. Atterberg¹⁾] ablaufen gelassen
und durch Goochtiegel filtriert. Diese wurden bis zum konstanten
Gewicht getrocknet. Das Gewicht betrug in Milligramm ausgedrückt:
68,6; 54,8; 31,3; 20,8; 13,3; 8,1; 7,1; 5,0; 4,0; 3,8;
diese Werte wurden, auf Prozente umgerechnet, graphisch dargestellt
(dieselbe Abbildung, Kurve B).

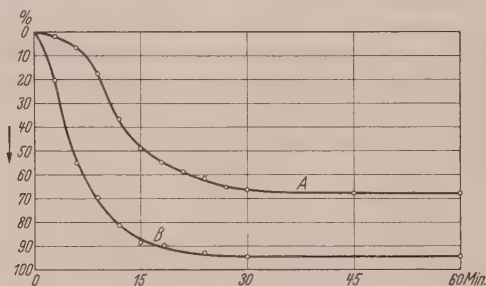


Abb. 47.

Wie man sieht, geben beide Methoden ähnlich verlaufende Kurven. Der Apparat eignet sich also gut zu Sedimentationszwecken. Das Arbeiten mit ihm ist sehr vorteilhaft, denn man kann so die Bestimmung in $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ der Zeit zu Ende bringen, welche man zur gravimetrischen Methode braucht. Weiter ist noch zu betonen, daß sich die Messung in einem Experiment vollzieht, also sehr wenig Material braucht.

Die potentiometrische Bestimmung der Metavanadate mit Silbernitrat.

Von

P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj, Rumänien.
(Vorsteher: Prof. Dr. G. Spacu.)

[Eingegangen am 11. Oktober 1935.]

Für die elektrometrische Bestimmung der Metavanadate ist in der Literatur keine Methode angegeben.

¹⁾ Landw. Vers.-St. 69, 98 (1908); vergl. diese Ztschrft. 64, 243 (1924).

Im Jahre 1930 haben H. T. S. Britton und R. A. Robinson¹⁾ versucht, die Konstitution der Silbervanadate durch elektrometrische Titration von Na-Vanadaten verschiedener Zusammensetzung mit Silbernitrat aufzuklären und dabei auch das dunkelorange-gelbe AgVO_3 erhalten.

Auf Grund dieser Reaktion zwischen Silbernitrat und Metavanadat nach der Gleichung $\text{VO}_3' + \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{AgVO}_3 + \text{NO}_3'$ habe ich für die Bestimmung der Metavanadate eine elektrometrische Methode ausgearbeitet. Im folgenden gebe ich die festgelegten Arbeitsbedingungen.

Für jede potentiometrische Titration spielt die absolute Größe des Potentialsprunges am Äquivalenzpunkt eine besondere Rolle, da ein steiler und möglichst großer Sprung für die Genauigkeit der Bestimmung wesentlich ist. Die Größe des Potentialsprunges hängt von dem Grad der Konzentrationsänderung am Äquivalenzpunkt ab. Da diese aber von der Lage des Gleichgewichtes ausschlaggebend bestimmt wird, so ist die Gleichgewichtskonstante — bei schwerlöslichen Reaktionsprodukten das Löslichkeitsprodukt — der maßgebende Faktor. Der Potentialsprung wird um so größer, je kleiner das Löslichkeitsprodukt des entstehenden Reaktionsproduktes ist. Da in diesem Fall das Löslichkeitsprodukt von AgVO_3 verhältnismäßig groß ist ($5 \cdot 10^{-7}$), war zu erwarten, daß der Potentialsprung klein sein wird (90—140). Dennoch ist die Titration genau, da die Potentiale sich schnell einstellen.

Ausführung der Methode. Als Metavanadat-Lösung habe ich eine frisch bereitete 0,1 m- NH_4VO_3 -Lösung benutzt; der Titer der 0,2 m-Silbernitratlösung wurde auf elektrometrischem Weg bestimmt. Ich habe mit Lösungen in 20%igem Alkohol bei Zimmertemperatur gearbeitet und das Volumen der zu titrierenden Lösung auf etwa 90 ccm gehalten. Als Indikatorelektrode wurde ein Silberdraht benutzt; das Anfangspotential, gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen, ist + 0,92 bis + 0,120 Volt. Während der Titration stellen sich die Potentiale schnell ein, trotzdem ist es empfehlenswert, nach jedem Hinzufügen des Silbernitrats noch einige Minuten zu warten, um die etwaigen Schwankungen der Potentiale zu vermeiden.

Für die Ausführung der Bestimmungen habe ich auch diesmal die von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt angegebene Kompensationsanordnung benutzt.

Die genauen Angaben für zwei Versuche finden sich in den Tabellen I und II (S. 424).

Bei gleichartig ausgeführten Versuchen sind in der unten angeführten Übersicht nur diejenigen Millivolt angeführt, zwischen denen die Maxima beobachtet wurden, sowie die Anzahl der ccm AgNO_3 -Lösung, die zu ihrer Erreichung nötig waren.

1) Journ. of Chem. Soc. (London) 1930, S. 2328.

Das Umschlagpotential gegen die Kalomelnormalelektrode ist $E_U = + 0,27$ Volt.

Bestimmungen, bei welchen die Silberindikatorelektrode durch einen Platindraht ersetzt war, haben zu genau denselben Ergebnissen geführt.

Es ist selbstverständlich, daß diese Methode auch für die Bestimmung des Silbers angewendet werden kann.

Tabelle I. (Versuch Nr. I.)
5 ccm 0,1 m-NH₄VO₃-Lösung
+ 90 ccm Alkohol (20%ig).

V ccm 0,2 m-AgNO ₃ -Lösung	E Millivolt	dE/dV	
0	+ 107,6		
0,5	232		
1,0	234		
1,5	238		
2,0	250		
2,3	264	70	
2,4	271	90	M
2,5	280	68	
2,6	286,8	52	
2,7	292		
3,0	307,5		
4,0	333		
5,0	344,4		
6,0	351,6		
7,0	357,6		
8,0	360,3		

Tabelle II. (Versuch Nr. II.)
5,02 ccm 0,1 m-NH₄VO₃-Lösung
+ 90 ccm Alkohol (20%ig).

V ccm 0,2 m-AgNO ₃ -Lösung	E Millivolt	dE/dV	
0	+ 107,6		
0,5	229,8		
1,0	236		
1,5	240		
2,0	247		
2,3	259,8	58	
2,4	265,6	82	M
2,5	273,8	64	
2,6	280,2	60	
2,7	286,2		

Maximum bei 2,45 ccm AgNO₃-Lösg.
Berechnet „ 2,456 „ „ „

Maximum bei 2,457 ccm AgNO₃-Lösg.
Berechnet „ 2,465 „ „ „

Übersicht.

Ver-suche Nr.	Die zu titrierende Lösung	Millivolt	ccm 0,2 m-AgNO ₃ -Lösung	Maximum berechnet
III	5,03 ccm 0,1 m-NH ₄ VO ₃ -Lösung + 85 ccm Alkohol (20%ig)	+ 264,4	+ 273,6	2,472
IV	5 ccm 0,1 m-NH ₄ VO ₃ -Lösung + 90 ccm Alkohol (20%ig)	+ 270,6	+ 281,6	2,452
V	5,02 ccm 0,1 m-NH ₄ VO ₃ -Lösung + 90 ccm Alkohol (20%ig)	+ 271,6	+ 281	2,450
VI	5 ccm 0,1 m-NH ₄ VO ₃ -Lösung + 90 ccm Alkohol (20%ig)	+ 270,6	+ 280	2,450

Die gruppenweise Feststellung organischer Lösungsmittel und organischer Verbindungen mit Magdalarot.

Von

Hermann Eichler, Sternberg in Mähren.

[Eingegangen am 23. August 1935.]

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen organischen Verbindungen, vor allem solche, welche als Lösungsmittel Verwendung finden, lassen eine Dissoziation der in ihnen gelösten Verbindungen bis zu einem gewissen Grad zu (wie z. B. die niederen Alkohole) oder entwickeln selbst eine gewisse Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen-Konzentration (wie z. B. die niederen Fettsäuren, bezw. Amine). Um nun solche Stoffe, bezw. Lösungsmittel durch die von ihnen selbst entwickelte Wasserstoff-, bezw. Hydroxyl-Ionen-Konzentration auf einfache Art gruppenweise zu erkennen, setzt man ihnen einen Indikator, bezw. Farbstoff zu, welcher spezifisch gefärbte oder fluorescierende Lösungen liefert; besonders geeignet ist das Magdalarot, dessen Lösung nach E. Salm¹⁾ bei dem p_H -Wert 2 gelbrot und ohne Fluoreszenz ist, bei dem p_H -Wert 4 rot fluoresciert und im alkalischen Gebiet (beim Überwiegen der OH' -Ionen) ebenfalls nicht fluoresciert.

Die Magdalarotreaktion der Lösungsmittel und organischen Verbindungen und somit die dabei auftretende Fluoreszenz ist, wie aus den nachstehenden Versuchsreihen hervorgeht, in erster Linie durch das lösende Verhalten der organischen Verbindungen gegenüber Magdalarot (in den Stoffen der zweiten Gruppe, welche Magdalarot überhaupt nicht lösen, wird auch keine Fluoreszenz hervorgerufen!), in zweiter Linie erst durch den p_H -Wert der Lösung bedingt, da die im sauren Gebiet liegenden, bezw. den p_H -Wert nicht beeinflussenden Stoffe der Gruppe 1 eine fluorescierende und die einen im alkalischen Gebiet liegenden p_H -Wert bewirkenden Stoffe der Gruppe 3 keine fluorescierende Magdalarotlösung geben; für die Tatsache, daß Magdalarot in Wasser oder verdünnten Säuren zwar bei höherer, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur fluoresciert, kommt außerdem noch eine Änderung des Dispersitätsgrades des Magdalarots in der Lösung und der Dissoziationsverhältnisse des Lösungsmittels²⁾ mit der Temperatur als Ursache in Betracht. Spezifisch ist auch das Verhalten der Lösungsmittel zu dem vom Verfasser³⁾ beschriebenen Magdalarotpapier, welches man durch einseitiges Bestreichen von Filtrierpapier mit einer wäßrigen Magdalarotsuspension erhält.

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **57**, 500 (1907); vergl. diese Ztschrft. **96**, 100 (1934). — ²⁾ Vergl. die Dissoziationskonstanten und die p_H -Werte von Lösungen organischer Verbindungen bei N. Schoorl, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 616 (1921); Die Änderung der Dissoziationskonstanten wäßriger Essigsäurelösungen siehe bei A. A. Noyes, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 349 (1908). — ³⁾ Diese Ztschrft. **100**, 183 (1935).

Die zu untersuchenden Stoffe, bezw. Lösungsmittel werden im Fall gefärbter oder trüber Proben durch Erwärmen verflüchtigt: das in den kühleren Gefäßteilen sich abscheidende, bezw. aus dem Kühlrohr austretende Kondensat wird mit Magdalarotpapier geprüft. Da Wasser die Magdalarotreaktion der einzelnen Stoffgruppen beeinträchtigt, bei stärkerer Verdünnung sogar unmöglich macht, ist es nötig, das in der ursprünglichen Probe vorhandene Wasser durch Entwässerungsmittel zu binden, gleichzeitig unter abwechselnder Zurückhaltung der Stoffe der dritten, bezw. einzelner Stoffe der ersten Gruppe. Durch Zusatz von Phosphorpentoxyd als Entwässerungsmittel werden durch die bei der Entwässerung entstehende Phosphorsäure die Basen (Gruppe 3) zurückgehalten und so der Magdalarotreaktion des Destillates entzogen, die Erkennung der Fettsäuren wird dagegen nicht beeinträchtigt. Der Zusatz von Calciumoxyd, entwässertem Natrium- oder Kaliumhydroxyd bedingt außer der Entwässerung der ursprünglichen Probe eine Zurückhaltung der Fettsäuren (durch Bildung nichtflüchtiger Erdalkali-, bezw. Alkalisalze) eine Verseifung der vorhandenen Ester, deren Alkoholbestandteile im Destillat die Magdalarotreaktion liefern: die Ätzalkalien bedingen auch eine Umsetzung der meisten Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuresalzen und Alkoholen (Cannizzarorsche Reaktion), beeinträchtigen aber die Erkennung der Basen im Destillat nicht. Entwässertes Kupfersulfat kann ebenfalls als Entwässerungsmittel verwendet werden. Alkohole, Ketone, Nitrobenzol, aliphatische (Erdöldestillate) und aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch keines der angeführten Entwässerungsmittel der Erkennung im Destillat entzogen.

Nach ihrem Verhalten zu Magdalarot, bezw. -papier kann man folgende Stoffgruppen unterscheiden: 1. Verbindungen, welche Magdalarot bereits bei gewöhnlicher Temperatur fluorescierend lösen und das in ursprünglichem Zustand graue Magdalarotpapier röten und durchfärben: Ein- und mehrwertige Alkohole, niedere Ketone, Fettsäuren (Ameisen-Essigsäure), Aldehyde, Türkischrotöl (Schwefelsäureester der Ricinolsäure), geschmolzene ein- und mehrwertige Phenole und deren wäßrige Lösungen; Nitrobenzol löst Magdalarot nur mit schwacher Fluorescenz. Diese Verbindungen besitzen die für die Bildung der fluorescierenden Form des Magdalarotes günstigen Bedingungen. Durch Zusatz von Stoffen der dritten Gruppe, vor allem von aromatischen Aminen (Anilin) ergibt sich ein im alkalischen Gebiet liegender p_H -Wert, worauf die Fluorescenz verschwindet. Wäßrige Lösungen dieser Stoffe, z. B. solche der Alkohole und Fettsäuren, geben die Magdalarotreaktion nicht, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Stoffe, welche Magdalarot weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur lösen und Magdalarotpapier unverändert lassen: Aliphatische (Erdöldestillate) und aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol und Homo-

loge) und deren Halogenderivate, Fette, Schwefelkohlenstoff, Äther, fette und ätherische Öle (Terpentinöl). Mischungen dieser Stoffe mit genügend Äthylalkohol lösen Magdalarot mit roter Fluoreszenz; im Fall sich Stoffe der zweiten Gruppe mit Äthylalkohol nicht mischen, wird Magdalarot nur von der Alkoholschicht fluoreszierend gelöst.

3. Verbindungen, welche Magdalarot ohne Fluoreszenz lösen, Magdalarotpapier röten und durchfärben: Aromatische Amine (Anilin usw.), heterocyclische Basen. Auf Zusatz von genügend Eisessig oder konz. Ameisensäure tritt infolge Bildung eines im sauren Gebiet liegenden p_H -Wertes Fluoreszenz auf.

Außer den nach ihrem Verhalten zu Magdalarot in drei Gruppen sich charakteristisch scheidenden Stoffen gibt es noch Lösungen, welche Magdalarotpapier unverändert lassen und in welchen sich Magdalarot nur bei höherer Temperatur mit Fluoreszenz löst; diese sind Wasser, wäßrige Fettsäurelösungen, verdünnte Mineralsäuren, welche einen p_H -Wert von ungefähr 4 besitzen; die bei verdünnten Mineralsäuren zur Erreichung einer bei höherer Temperatur fluoreszierenden Lösung einzuhaltenden Bedingungen wurden vom Verfasser an anderer Stelle beschrieben¹⁾.

Als Einzelreaktion der Fettsäuren (Essigsäure, Ameisensäure), auch in Gegenwart von Stoffen der ersten und zweiten Gruppe ist anzuführen, daß in ihnen gelöstes Magdalarot durch festes Kalium- oder Natriumnitrit unter Blaufärbung die Fluoreszenz verliert und daß sie ein mit wäßriger Kalium- oder Natriumnitritlösung getränktes Magdalarotpapier bläuen²⁾.

Die Magdalarotreaktion ist bei gleicher Arbeitsweise ebenfalls zum Nachweis organischer Brandstiftungsmittel geeignet.

Über die Bestimmung des Chlorats und Perchlorats bei Vorhandensein großer Nitratmengen.

Von

E. S. Tomula.

[Eingegangen am 22. Oktober 1935.]

In einigen Industrielaboratorien sowie in Kontrollanstalten z. B. bei der Untersuchung und Begutachtung des Chilesalpeters hat der Analytiker dann und wann die Aufgabe, die Chlorate und Perchlorate neben großen Mengen von Nitrat unter Beachtung eines noch hinzukommenden, wenn auch geringen Chloridgehaltes der Analysensubstanz

¹⁾ Diese Ztschrift. **96**, 100 (1934). ²⁾ Diese Ztschrift. **100**, 183 (1935).

zu bestimmen. Da das Perchlorat nur schwer reduzierbar ist, bereitet diese Aufgabe große Schwierigkeiten. Eine befriedigende Lösung der Frage war erst nach der Auffindung einer zuverlässigen Methode zur Reduktion des Perchlorats zu erwarten. Nachdem es dem Verfasser¹⁾ schon vor 8 Jahren gelungen war, eine Methode zur Reduktion des Perchlorats auszuarbeiten, beschäftigte er sich in seinen Untersuchungen mit der Lösung der oben angegebenen Aufgabe. Die Arbeiten, über deren erste Ergebnisse der Verfasser²⁾ gemeinsam mit seinen Mitarbeiterinnen kurze vorläufige Mitteilungen veröffentlicht hat, führten zu einer in unserem Laboratorium erprobten Methode, die im folgenden vorgelegt werden soll.

Vor der Reduktion der Perchlorate nach dem vom Verfasser angegebenen und oben schon erwähnten Verfahren müssen die Nitrate entfernt werden. Das Entfernen oder Zerstören der Nitrate wäre bei Abwesenheit von Chloraten nach G. Leimbach³⁾ durch mehrmaliges Abdampfen mit konz. Salzsäure leicht auszuführen. Wenn aber die Analysesubstanz auch Chlorate enthält, ist die Sache nicht so einfach. Denn zuerst ist zu beachten, daß nicht einmal die nitratfreien Chlorate durch viermaliges Eindampfen zur Trockne mit reichlichen Mengen konz. Salzsäure sich vollständig zersetzen lassen. Bei Vorhandensein von Nitrat ist die Sache noch schwieriger. Beim Eindampfen mit Salzsäure entsteht dann Salpetersäure, die nach W. Böttger⁴⁾ eine Zersetzung des Chlorats bewirkt, wobei die Chlorate teilweise außer in Chlordioxyd auch in Perchlorat umgewandelt werden. Quantitative, von uns ausgeführte Versuche zeigten, daß hierbei die Umwandlung des Chlorats in Perchlorat oft die Hauptrolle spielt.

Um die Bildung des Perchlorats aus Chlorat zu verhindern, ist das Chlorat vor der Behandlung der Analysesubstanz mit Salzsäure zu Chlorid zu reduzieren. Zur Reduktion des Chlorats gibt es seit geraumer Zeit verschiedene Methoden, darunter eine, bei der ein flüchtiges Reduktionsmittel zur Anwendung kommt. Diese ist deshalb vorzuziehen, weil fremde Substanzen die darauf folgende Analyse stören könnten. Nach B. Grützner⁵⁾ wird das Chlorat-Ion in salpetersaurer Lösung bei Vorhandensein von Silbernitrat durch Formaldehyd quantitativ zu Chlorid reduziert, wenn die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wird.

1) Über die volumetrische Bestimmung des Perchlorat-Ions und des Kaliums neben Phosphaten und Sulfaten, Ann. Acad. Scient. Fennicae Ser. A 29, Nr. 21 (1927); vergl. diese Ztschrft. 74, 253 (1928). — 2) E. S. Tomula und Birgit Salovius, Suomen Kemistilehti 4, B 12 (1934); vergl. diese Ztschrft. 91, 212 (1933) und E. S. Tomula und Katri Pelkonen, Suomen Kemistilehti 7, B 78 (1934). — 3) Ztschrft. f. angew. Chem. 39, 432 (1926); vergl. diese Ztschrft. 69, 306 (1926); — 4) Qualitative Analyse, 4.—7. Aufl., S. 402 (1925). — 5) Vergl. diese Ztschrft. 36, 527 (1897).

Weil aber das Silbernitrat, das die Chlor-Ionen als unlösliches Silberchlorid gebunden hätte, nicht zur Anwendung kommen konnte, suchten wir nach einem anderen Katalysator. Eisenchloride — wir gebrauchten Ferrichlorid, weil dessen Lösung gewöhnlich in den Laboratorien vorrätig ist — erwiesen sich in diesem Fall als die geeignetsten Katalysatoren.

Diese Vorarbeiten haben schließlich zu folgender Arbeitsweise geführt:

Etwa 10 g Analysensubstanz (z. B. Chilesalpeter) werden in eine Glasschale eingewogen und in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird zur Reduktion des Chlorats mit 3—5 *ccm* 40%iger Formaldehydlösung, 1 *ccm* etwa 0,5 n-Ferrichloridlösung und 2 *ccm*¹⁾ verdünnter Salpetersäure (2 n) versetzt. Nachdem die Schale $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gestanden hat, gießt man 20 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und dampft ein. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit der gleichen Menge Salzsäure versetzt und wieder zur Trockne eingedampft. Das Eindampfen mit Salzsäure wird im ganzen 4mal ausgeführt. Zum Schluß wird das Natriumchlorid, das bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Analysensubstanz (Chilesalpeter) entstanden ist, mit 50 *ccm* konz. Salzsäure (im Abzug) ausgefällt, mit Salzsäure in eine Glasfilternutsche gespült und einige Male mit Salzsäure ausgewaschen. Der Rückstand des zur Trockne eingedampften Filtrats, das neben Chloriden die unzersetzten Perchlorate enthält, wiegt gewöhnlich (bei Chilesalpeter) nur etwa 0,5 g.

Die oben beschriebene Prozedur dauert einige Zeit, aber sie erfordert nur wenig Aufsicht, so daß man gleichzeitig andere Arbeiten ausführen kann.

Den Abdampfrückstand löst man mit etwas warmem Wasser und bringt die Lösung in eine, etwa 100 *ccm* enthaltende Meßflasche. Nachdem bis zur Marke aufgefüllt ist, titriert man in einem aliquoten Teil der Lösung die Chloride nach Volhard und fällt sie dann in dem Hauptteil der Lösung mit der berechneten Menge Silbersulfatlösung aus. Das Filtrat, das man beim Abfiltrieren der Silberchloridfällung erhält, wird auf 30—40 *ccm* eingengt und mit etwas Waschwasser in eine kurzhalsige Flasche, die mit einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen ist, gebracht. Die in dieser Lösung enthaltenen Perchlorate werden dann nach Tömula²⁾ reduziert.

Da die in Frage stehende finnische Publikationsserie nicht in allen Laboratorien vorhanden sein dürfte und weil die Methode außerdem später etwas modifiziert worden ist, dürfte es vielleicht am Platze sein, die vom Verfasser vorgeschlagene Reduktionsmethode für Perchlorat hier in aller Kürze zu beschreiben. Die Methode beruht im wesentlichen auf einer gleichzeitigen Einwirkung der TitanIII- und EisenII-Ionen,

1) Wenn die Analysensubstanz neutral ist; sonst etwas mehr. — 2) a. a. O.

die beide kontinuierlich durch Zink und Schwefelsäure gebildet und in ihrer Wirkung durch feinverteiltes Cadmium unterstützt oder aktiviert werden, auf Perchlorat-Ionen in stark saurer Lösung.

In den Kolben, in den die Perchloratlösung gegossen ist, werden etwa 6 g Zink, 0,4–0,6 g Eisenpulver und 3 ccm 3%ige CdSO_4 -Lösung gebracht. Nach Verlauf von etwa 15–20 Minuten sind die Zinkstangen mit metallischem Cadmium bedeckt. Nun werden, wenn die Perchloratmenge 0,2 g nicht übersteigt, 15 ccm TiIV-Salzlösung [bereitet durch Auflösen von 10 g Natriumtitanat in 100 ccm verdünnter (1:4) Schwefelsäure] und 10 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt; der Kolben wird sofort mit dem Rückflußkühler verbunden¹⁾. Die Flüssigkeit färbt sich tiefblau, weil TiIII-Ionen darin entstehen. Die Wasserstoffentwicklung muß energisch sein. Um sie aufrecht zu erhalten und die Reduktion der Perchlorat-Ionen zu vervollständigen, wird mit kleiner Flamme erwärmt. Die Größe der Flamme ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit nur schwach siedet. Das untere, nicht vom Wassermantel umhüllte Ende des Kühlers muß jedoch heiß sein. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln gehen Chloride nicht verloren. Das Kochen wird 1 Stunde fortgesetzt.

Nach dem Erkalten wird der Kühler mit Wasser ausgespült und der Kolben abgenommen, sowie die Lösung so in einen Erlenmeyerkolben gegossen, daß etwaige Zinkrückstände zurückbleiben. Dann wird die gewöhnlich noch blauviolette Flüssigkeit mit 10 ccm etwa 7%iger MnSO_4 -Lösung versetzt und tropfenweise mit 1 n- KMnO_4 -Lösung oxydiert. Permanganat wird nur so viel zugesetzt, daß die blauviolette Farbe eben verschwindet und eine von den FeIII-Ionen herrührende gelbliche Farbe entsteht.

Der Gehalt der oft etwas trüben Flüssigkeit an Chloriden wird nach Volhard ermittelt. Wenn nötig, wird etwas FeIII-Indikator zugesetzt.

In einer anderen Einwage (etwa 10 g) werden die Chlorate mit Zink und Schwefelsäure reduziert und die dabei entstandenen Chloride zusammen mit ursprünglich vorhandenen Chloriden nach Volhard titriert. Wenn der Chloratgehalt 0,1 g nicht übersteigt, genügen 0,5–1,0 g Zinkflitter und 6–10 ccm 2 n-Schwefelsäure sowie $\frac{3}{4}$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Um die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen, ist es ratsam, die Reduktionsflüssigkeit (60–80 ccm) mit 1–2 Tropfen 10%iger CuSO_4 -Lösung zu versetzen. Von dem Ergebnis wird der Gehalt der Analysensubstanz an fertigen Chloriden, die getrennt in einer dritten Einwage zu bestimmen sind, abgezogen.

Helsinki, Finnland. Staatliches Agrikulturchemisches Laboratorium.

¹⁾ Die Gesamtmenge der Flüssigkeit darf höchstens etwa 60 ccm betragen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Apparate. Den bekannten Geißlerschen Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Carbonaten hat J. Voříšek¹⁾ wie folgt abgeändert. Auf den Zersetzungskolben wird ein Absorptionsrohr aufgesetzt, das bis zur ersten Schraubenwindung mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist. Als Säurelösung werden 10 *ccm* eines Gemisches von 100 *ccm* 20%iger Citronensäurelösung und 15 *ccm* konz. Salzsäure verwendet.

Verschiedene Gerätetypen zum Nachweis von Gaskampfstoffen hat N. Kolobajew²⁾ beschrieben. Das Gerät von Prokofjew ermöglicht einen Nachweis von Chlor und Phosgen nebeneinander auf folgende Weise. Mittels eines Gummiballes wird die zu untersuchende Luft zuerst über Fluoresceinpapier, dann durch chemische Chlorabsorptionsmittel und aktive Kohle und zum Schluß über ein mit dampfförmigem Dimethylaminobenzaldehyd und Diphenylamin vorbehandeltes Papier zum Phosgennachweis geleitet. Ein größeres tragbares Gerät zur Bestimmung an Ort und Stelle („G-3“) enthält Reagenzien auf Chlor, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff, Phosgen, Yperit und Arsine. Dieser Apparat kann ferner auch zum Nachweis von Kampfstoffen im Erdboden und in Wasser verwendet werden.

Für die Durchführung von Kondensationsreaktionen, die unter Wasseraustritt verlaufen, hat J. Erdös³⁾ die Anwendung von Kondensier-Fraktionierkolben empfohlen. Diese besitzen folgende Bauart. Dicht oberhalb des Rundteils eines Destillationskolbens zweigt nahezu waagerecht ein schwach geneigtes, weites Ableitungsrohr von 15 *cm* Länge und 25 *mm* Durchmesser ab. Das Rohr geht in ein U-Rohr von gleicher Weite über. In der Biegung des letzteren befindet sich das Trockenmittel. Der freie Schenkel des U-Rohres wird durch einen eingeschlifften Stopfen oder einen Gummistopfen abgesperrt, ferner enthält er ein kurzes seitliches Ansatzrohr zum Evakuieren des Geräts. Als Trockenmittel können Calciumchlorid, Phosphorpentoxyd u. a. verwendet werden. Der Kolben dient vor allem für die Durchführung von Veresterungen, wobei infolge der sofortigen Entfernung des gebildeten Wasserdampfes ohne Anwendung eines Überschusses an einer der beiden Ausgangskomponenten die Reaktion schnell und mit nahezu quantitativer Ausbeute vonstatten geht. Durch Zwischenschaltung eines Schliffes kann das Gerät auch für Vakuumdestillationen verwendet werden, wobei jedoch entsprechende Vorlagen angeschlossen werden müssen.

¹⁾ Chem. Listy Vědu Průmysl 28, 116 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1742 (1935). — ²⁾ Chem. u. Verteidig. (russ.) 10, Nr. 11, 12 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 2631 (1935). — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 142, 145 (1935).

Ein Gerät, in dem Ammoniakbestimmungen von konz. Lösungen mittels Wasserdampfdestillation in Alkalilösung möglich sind, hat S. Škramovský¹⁾ beschrieben. Der Apparat besteht aus einem Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt, in den ein im unteren Teil röhrenförmig, im oberen Teil kugelförmig erweitertes Glasrohr eingesetzt wird. Die Verbindung mit dem Kühler erfolgt durch ein in diesen Einsatz etwas unterhalb des Kolbenhalses eingeschmolzenes knieförmig gebogenes und bis beinahe auf den Boden reichendes schmales Glasrohr. Der Erlenmeyerkolben wird mit 300 ccm Wasser beschickt; in den Einsatz werden 5–10 ccm der zu prüfenden Lösung gegeben. Nachdem man das Gerät mit Kühler und Vorlage verbunden hat, läßt man überschüssige Lauge und 2–3 Tropfen Paraffinöl zulaufen, worauf die Destillation in der üblichen Weise durchgeführt wird.

Für Wasserstrahlluftpumpen haben sich nach einer Mitteilung von G. Mingasson und H. Delarue²⁾ Sicherheitsventile in Form eines Bunsenventils oder Schwimmerventils als geeignet erwiesen.

Über zwei neue Ausführungsformen für eine Makro-Mikrobürette sowie für eine Präzisionsmikropipette hat J. Guzmán³⁾ berichtet. Die erstere besteht aus zwei am oberen Ende durch einen schrägen Stutzen verschmolzenen und am unteren Ende durch einen Dreiwegehahn verbundenen Bürettenrohren von 50, bzw. 3 ccm Inhalt, die in 0,1, bzw. 0,01 ccm unterteilt sind. Die Mikropipette beruht auf dem gleichen Prinzip, das weite Rohr ist als 10 ccm-, das enge als 2 ccm-Pipette ausgebildet, ferner stehen beide Rohre durch ein gemeinsames Verbindungsstück in Verbindung mit dem Oberteil eines Füllbehälters, dessen unteres Rohr über einen Hahn in den Unterteil der Pipette unterhalb der Strichmarke einmündet. Das in 0,01 ccm unterteilte engere Bürettenrohr dient zur Korrektur des aus der Pipette abgelassenen Volumens.

Ein neues Titriergefäß zur leichteren Erkennung von Farbumschlägen, insbesondere bei der Bestimmung der Säure- oder Neutralisationszahl dunkler Öle und Fette nach A. Davidsohn⁴⁾ beruht auf dem folgenden Prinzip. Bei einem Erlenmeyerkolben oder sonstigen Glasgefäß wird unten nahe am Boden ein Glasrohr von 5 mm Durchmesser um etwa ein Drittel des unteren Gefäßumfanges waagrecht herumgelegt, wobei die beiden Enden des Glasrohres schräg trichterförmig in den Kolben eingeschmolzen sind, so daß eine möglichst weitgehende Anpassung an die Gefäßform erzielt wird. Beim Schwenken des Kolbens läuft die darin enthaltene Flüssigkeit in dem seitlichen waagerechten Ansatzrohr mit und während des Titrierens kann selbst bei dunkelgefärbten Flüssigkeiten der Umschlagspunkt sofort erkannt werden. Ein Vorzug des Gerätes ist es, daß die Beobachtung in von oben durchfallendem Licht erfolgt.

¹⁾ Časopis českoslov. Lékárníctva 14, 249 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 933 (1935). — ²⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 2, 281 (1935). —

³⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. 32, 1129 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 3011 (1935). — ⁴⁾ Fettchem. Umschau 42, 9 (1935).

Ein Apparat zur konstanten gleichzeitigen Entnahme gleicher Mengen von zwei oder mehreren verschiedenen Flüssigkeiten beliebiger Dichte und Viskosität nach R. H. Lambert¹⁾ besteht aus zwei stehend angeordneten cylindrischen Gefäßen, die oben und unten mit einem Hahn versehen und fernerhin oben durch ein Glasrohr verbunden sind. An dem einen der beiden Gefäße ist eine Capillare angeschmolzen, die mit der Luft in Verbindung steht und deren Durchmesser somit die Ausflußgeschwindigkeit bestimmt.

Den Bau eines auf dem Soxhlet-Prinzip beruhenden Mikroextraktionsgerätes, das nur 10 *ccm* Lösungsmittel faßt, hat kürzlich E. B. Colegrave²⁾ beschrieben. Anwendungsgebiete des Apparates sind vor allem die Extraktion von Tabletten, fetthaltigen Stoffen, nichtflüchtigen Harzen usw. Einzelheiten in der Originalarbeit.

Über ein aus einfachen Laboratoriumsgegenständen bestehendes Gerät zur Filmverdampfung hat S. Y. Chen³⁾ berichtet. Die Anordnung beruht darauf, daß die zu verdampfende Flüssigkeit über einen Verteiler durch einen senkrecht angeordneten Liebigkühler tropft, dessen Mantel mit Dampf geheizt wird. Das Konzentrat wird in einem unterhalb des Kühlers befindlichen Kölbchen gesammelt.

Ein selbstregistrierendes Mikroosmometer für die Messung der osmotischen Drucke von Kolloiden hat F. Urban⁴⁾ besprochen. Das Gerät besteht im wesentlichen aus einem zweiteiligen Block aus einer bestimmten Metall-Legierung mit einer zwischengeschalteten Membran und einem S-förmig abgebogenen Capillarverbindungsrohr zu einer Flasche, die eine mittels eines Quecksilberkontaktes ein- und ausschaltbare Glühbirne enthält. Im Verbindungsrohr sind ferner zwei Platinstifte eingeschmolzen, zwischen denen ein Quecksilberfaden durch die Druckschwankungen bewegt wird.

Für die Durchführung der Bestimmung genügt eine Flüssigkeitsprobe von nur 0,13 *ccm*. Weitere Einzelheiten finden sich in der Originalarbeit.

Für den Bau eines Schwefelwasserstoffentwicklungsapparates hat F. M. Martín⁵⁾ folgende, schon wiederholt ganz ähnlich beschriebene Ausführung vorgeschlagen: Eine 2 *l*-Flasche mit abgesprengtem Boden wird in ein bis zur Hälfte mit Salzsäure gefülltes Gefäß eingesenkt. Durch den Gummistopfen der Flasche führt ein oberhalb des Stopfens zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes und darüber im rechten Winkel gebogenes Glasrohr mit anschließendem Hahn, das im Inneren der Flasche zu einem Haken umgebogen ist. An dem letzteren wird mittels eines massiven Hakens ein aus porösem Porzellan mit durchlöcherter Wandung bestehendes Gefäß aufgehängt, das zur Aufnahme des Eisensulfids dient. Um eine zu heftige Gasentwicklung

¹⁾ Science [N. S.] 80, 361 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1273 (1935).

²⁾ Analyst 60, 90 (1935). — ³⁾ Journ. Chin. chem. Soc. 2, 126 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 274 (1935). — ⁴⁾ Rev. scient. Instruments 5, 375 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 2409 (1935). — ⁵⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. 32, 891 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 2049 (1935).

zu verhindern, wird ferner zweckmäßig zwischen dem Abschlußhahn und der nachfolgenden Waschflasche für den Schwefelwasserstoff eine Capillare von geeignetem Durchmesser geschaltet.

Einen neuen Lichtechtheitsprüfer für die Prüfung der Lichtechtheit der Stoffe hat J. F. H. Custers¹⁾ entwickelt. Dieser besitzt gegenüber der Belichtung der Probe durch Sonnenlicht den wesentlichen Vorteil einer beträchtlichen Verkürzung der notwendigen Belichtungszeit, da die im folgenden beschriebene Lichtquelle etwa die 50fache Lichtstärke gegenüber Sonnenlicht besitzt. Dabei ist vor allem auf eine gleichmäßige Verteilung des Lichtbündels auf die verschiedenen Wellenlängen in Übereinstimmung mit der Verteilung des Sonnenlichtes geachtet worden. Das Gerät enthält als Lichtquelle eine gasgefüllte Wolframlampe von 750 Watt (15 Volt, 50 Ampère), die einen Gesamtlichtstrom von etwa 23500 Hefner-Lumen ausstrahlt und im Brennpunkt eines Halbellipsoids angeordnet ist. Die Lebensdauer der Lampe beträgt etwa 100 Stunden. Im andern Brennpunkt des Ellipsoids wird ein beträchtlicher Teil der ausgesandten Energie gesammelt, da mittels eines vorgeschalteten Wasserfilters von 21 cm Länge sämtliche Wellenlängen von mehr als 700 $m\mu$ merklich absorbiert werden. Ferner wird mittels einer Küvette, die mit wäßriger Kupfersulfatlösung gefüllt ist, ein weiterer Teil der Lichtstrahlen entfernt, so daß daraufhin die relative spektrale Energieverteilung der des Sonnenlichts nahezu gleicht. Um eine zu starke Wärmeentwicklung infolge der hohen Beleuchtungsstärke zu vermeiden, wird das Objekt in engen Kontakt mit einer gekühlten Metallunterlage gebracht. Da diese Art der Kühlung bei dicken Mustern, z. B. von Wollstoffen, nicht ausreicht, kann sie auch mittels eines kleinen Gebläses vorgenommen werden, das einen schnellen Luftstrom über das Objekt leitet.

Bei der Belichtung von wenig lichtechten, tiefgrünen oder blauen Papiermustern konnte bereits nach 2–3 Minuten Belichtung eine deutliche Farbänderung erkannt werden; nach 30 Minuten waren die Muster fast vollkommen ausgebleicht. Wichtig ist hierbei, daß die mit dem Gerät erhaltenen Versuchsergebnisse, durch den Verhältnisfaktor 50 dividiert, genau das Ergebnis bei gleichdauernder Sonnenbelichtung wiedergeben. Es wird daher vorgeschlagen, den Lichtechtheitsprüfer als Normengerät für derartige Prüfungen zu verwenden, da die Ergebnisse vollkommen reproduzierbar sind.

Ein Gerät für die Bestimmung der Hygroskopizität von Nitrocellulosepulvern hat J. C. Thomson²⁾ vorgeschlagen. Dieses besteht aus einem kleinen Exsiccator, der etwa 15%ige Schwefelsäure von genau bekannter Konzentration enthält und konstant auf 20° gehalten wird. Durch die Säure läßt man mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 $ccm/min.$ mit konz. Schwefelsäure getrocknete Luft durchperlen. Die zu untersuchenden Proben von

¹⁾ Chem. Fabrik 8, 103 (1935). — ²⁾ Chemist-Analyst 24, Nr. 1, 19 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 2703 (1935).

je 5 g werden in den Exsiccator auf einer durchlöchernten Zinkplatte eingesetzt. Nach 24 Stunden wird die absorbierte Wassermenge durch Wägung bestimmt.

Für einfache Glasblasearbeiten hat sich nach einer Notiz von C. L. Tseng und M. Hu¹⁾ ein Brenner folgender Art bewährt. Man schraubt das Brennerrohr eines Bunsenbrenners, der im Fuß eine Regulierschraube besitzt, ab und erhält somit eine lange spitze Flamme, deren Größe durch die Schraube beliebig geändert werden kann. Eine ähnliche Wirkung erhält man auch durch Einsetzen eines zu einer engen Öffnung ausgezogenen Glasrohres in das Brennerrohr.

Eine Laboratoriumsapparatur zur elektrolytischen Trennung der Wasserstoffisotope haben H. Erlenmeyer und H. Gärtner²⁾ beschrieben. Das 3 - 4% Deuteriumoxyd enthaltende Wasser wird unter Verwendung von Nickelelektroden durch Knallgaselektrolyse auf etwa 4% eingengt, wodurch die Konzentration des Deuteriumoxyds auf rund 40% ansteigt. Um Deuteriumverluste zu vermeiden, wird ferner das Knallgas wieder katalytisch verbrannt und das Verbrennungswasser gesammelt. Das Deuteriumoxydkonzentrat wird mit Natronlauge auf 0,15 n gebracht und unter Anlegung einer Stromdichte von 0,5 Amp./cm bis auf ein Restvolumen von 2 cm zersetzt, das daraufhin nahezu rein ist. Weitere Einzelheiten sind in der Originalarbeit einzusehen.

Über drei Elektrolysierapparate verschiedener Bauart für die Herstellung von Deuteriumoxyd aus Wasser hat ferner G. Champetier³⁾ berichtet. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Für den Bau von Thermostaten und Kryostaten hat A. Lalande¹⁾ auf folgende allgemeinen Richtlinien hingewiesen. Zum Rühren des Gases genügt allgemein eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 120 Minute. Bei elektrischer Heizung wird zweckmäßig ein emaillierter Widerstandsdraht verwendet, der direkt in das Bad eingebaut wird. Die Ableitgeschwindigkeit der zugeführten Wärme ist dann so groß, daß ein Nachhinken nach Ausschalten des Stromes in höherem Maße als auf 0,01° Temperaturerhöhung nicht stattfindet. Die Trägheit der Toluolregler ist unabhängig von der Länge, sie wächst dagegen mit ihrem Querschnitt. Im übrigen gilt das einfache Newtonsche Abkühlungsgesetz.

Für den Bau eines Kryostaten wird folgende Ausführungsform vorgeschlagen. Den eigentlichen Kryostaten stellt ein Kupferblock dar, der mit einem eingefrästen Spiralrohr für die Flüssigkeit des Thermoregulators und einer elektrischen Heizung versehen ist. Der Block wird in einen Weinholdbecher eingesetzt, dieser wiederum in einen größeren Becher, wobei der Zwischenraum zwischen beiden mit flüssiger Luft gefüllt wird.

¹⁾ Sci. Quart. nat. Univ. Peking 4, 325 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, 1, 753 (1935). ²⁾ Helv. Chimica Acta 18, 419 (1935). — ³⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 2, 162 (1935). ⁴⁾ Journ. Chim. phys. 31, 439 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3650 (1934).

Die Isolierung des Gerätes nach außen erfolgt durch Filz. Eine Temperatur von -100° konnte bis auf $0,03-0,05^{\circ}$ gleichmäßig eingehalten werden.

Die verschiedenen Bauarten von Geräten zum Konstanthalten der Temperatur von Thermoelementen hat W. P. White¹⁾ kritisch besprochen. Bei den üblichen Weinholdschen Bechern findet durch die obere Öffnung ein erheblicher Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Besser geeignet ist eine Thermosflasche, die sich in einem Thermostaten befindet, der schwach gerührt wird. Bei Anwendung von zwei ineinandergesetzten Weinholdbechern und guter Wärmeisolierung konnte die Temperatur 10 Stunden lang auf $1 \cdot 10^{-4}^{\circ} \text{C}$ konstant gehalten werden. Dabei wurde das Gerät mit einer Kupferkappe bedeckt, die von Thermostatwasser durchflossen war.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Hölemann.

Elektroanalyse. Seit den letzten Berichten in dieser Zeitschrift²⁾ sind auf diesem Gebiete wieder einige neue Arbeiten erschienen. J. Šebor³⁾ hat sich mit der Schnellelektrolyse von Cadmium beschäftigt. Es entstanden silberhelle krystalline Niederschläge, wenn die Lösungen folgende Zusätze enthielten: In 120 ccm 12 g Kaliumoxalat, 3 g Natriumacetat und 3 ccm Essigsäure (20%ig). Die Stromstärke soll 0,1–0,2 A, die Spannung 2,9 V, die Temperatur $70-80^{\circ}$ und die Umdrehungszahl des Rührers 300–400 Umdrehungen in der Minute betragen. Die Arbeitsweise ähnelt, was die Zusammensetzung des Elektrolyten angeht, den Angaben von A. Classen und M. A. von Reis⁴⁾, die Ammonoxalat als Komplexbildner und Oxalsäure zum Ansäuern benutzten. J. Šebor hat festgestellt, daß sich die Beschaffenheit der Niederschläge durch einen Zusatz von 0,25 g Phenol verbessern läßt; jedoch verlängert sich die Elektrolysendauer auf das Zwei- bis Dreifache. Die Vorschrift soll sich auch anwenden lassen, wenn man Cadmium von Zink trennen will.

Die elektrolytische Fällung des Zinks bei Gegenwart von Eisen ist in verschiedener Weise versucht worden. Am einfachsten ist das Verfahren von K. Jene⁵⁾, der das Zink aus einer ätzalkalischen Lösung kathodisch fällte, in der das Eisen als EisenIII-hydroxyd suspendiert war. Die Möglichkeit, so zu arbeiten, ist später von anderer Seite wieder bestritten worden. Weil die Trennung des Zinks vom Eisen für die Analyse eisenhaltiger Handelslegierungen wichtig ist, hat R. Weiner⁶⁾ die verschiedenen Möglichkeiten für die Zinkfällung bei wechselnden Eisen-

¹⁾ Rev. sci. Instruments [N. S.] **5**, 269 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3010 (1934). -- ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **99**, 49 und 295 (1934). --

³⁾ Chem. Listy Vědu Prumysl **28**, 290 und 297 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1743 (1935). -- ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1622 (1881); vergl. diese Ztschrift. **21**, 255 (1882). -- ⁵⁾ Chem. Ztg. **29**, 803 (1905); vergl. diese Ztschrift. **49**, 601 (1910). -- ⁶⁾ Ztschrift. f. Elektrochem. **41**, 153 (1935).

zusätzen erneut untersucht. Er rät davon ab, die Netzkathode zu versilbern, weil sich das Zink mit der Silberschicht legiert und man deshalb die letztere jedesmal vollständig herunterlösen muß. Der Verfasser befürwortet im allgemeinen den Gebrauch von verquiekten Messingnetzen, wendet sie aber bei Gegenwart von Eisen nicht an, weil sie die Mitabscheidung des Eisens begünstigen. Aus sauren Lösungen wird das zugefügte Eisen zu 75–100% mit dem Zink ausgefällt, gleichgültig, ob man mit ruhendem oder bewegtem Elektrolyten, mit Kathoden aus verschiedenen Metallen oder mit verschiedenen Säuren (Schwefelsäure oder organischen Säuren) arbeitet. In der alkalischen Lösung liegen die Verhältnisse etwas günstiger, wenn sich auch hier keine Trennung im analytischen Sinn ergibt. Bei der langsamen Elektrolyse wird ein erheblicher Teil des Eisens mitgefällt, während bei höheren Eisengehalten ein Teil des Zinks in der Lösung bleibt. Wenn man den Elektrolyten bewegt, tritt eine kleine Verschiebung ein, die das Bild nicht wesentlich ändert. Infolgedessen kann das oben erwähnte Verfahren von K. Jene nur angewendet werden, wenn es sich um geringe Beimengungen von Zink und Eisen in einer Legierung handelt (Beispiel Zink und Eisen in Aluminiumlegierungen). Nach dem Vorschlag von H. Wagner und H. Kolb¹⁾ ist dann der Zinkniederschlag auf seinen Eisengehalt hin zu untersuchen. Schließlich hat R. Weiner noch geprüft, ob man quantitative und eisenfreie Zinkniederschläge erhalten kann, indem man Komplexbildner zu alkalischen Elektrolyten hinzufügt. Weinsäure und Citronensäure haben sich nicht bewährt, da die Beständigkeit der mit dem Eisen entstehenden Komplexverbindungen nicht genügt, um die Ausfällung des Eisens zu verhindern. Kaliumcyanid darf nur in möglichst geringen Mengen zugesetzt werden, weil sonst der Zinkniederschlag ungünstig beeinflusst wird. Das Eisen muß in der zweiwertigen Stufe vorliegen, da der Ferrieyanidkomplex unbeständiger ist. Am günstigsten arbeitet man nach K. Breisch²⁾, der die Bildung dieser höheren Wertigkeitsstufe durch mehrmaligen Zusatz von Natriumsulfit vermeidet. Wenn der Eisengehalt klein ist, findet auch Weiner die Auswage an Zink in der Nähe der erwarteten Werte. Untersucht man aber die Lösung und den Niederschlag näher, so stellt sich heraus, daß die Lösung noch Zink und der Niederschlag schon Eisen enthält. Die Fehler haben sich ziemlich ausgeglichen, aber das ganze Verfahren wird dadurch unzuverlässig. So kommt Weiner zu dem Vorschlag, das Eisen vor der Elektrolyse auf chemischem Wege aus der Zinklösung zu entfernen.

P. Jolibois³⁾ hat ein neues Verfahren der Elektrolyse von Salzlösungen angegeben, zu dem er folgende Anordnung benutzt: Die Platinkanode und -kathode tauchen in je ein Becherglas mit destilliertem Wasser. Diese wäßrige Schicht wird in beiden Bechergläsern vorsichtig mit der zu untersuchenden Lösung unterschichtet. Zu diesem Zweck wird in beide Bechergläser ein Heber eingetaucht, der einen Fülltrichter mit Hahn trägt und so mit der Untersuchungslösung gefüllt werden kann. Legt man eine

¹⁾ Chem. Ztg. **56**, 890 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 50 (1933). —

²⁾ Diese Ztschrft. **64**, 13 (1924). — ³⁾ Compt. rend. **199**, 706 (1934).

Spannung von 300 Volt an diese Anordnung Anode/wäßrige Schicht/Salzlösung/wäßrige Schicht/Kathode, so entstehen zunächst Wasserstoff und Sauerstoff und dann an der Berührungsstelle der Wasserschicht mit der Salzlösung auf der Kathodenseite Hydroxyde; diese Hydroxyde wandern an die Elektrode. Schwer reduzierbare Niederschläge können ohne weiteres an der Kathode ausgeflockt werden (z. B. die entstehenden Magnesium-, Uran- oder Thorverbindungen), andere, die zum Metall reduziert werden können, müssen durch poröse Scheidewände (Pergamentpapier, Glasfritten aus Jenaglas) von der Berührung mit der Kathode ferngehalten werden. So können beispielsweise Kupfer, Nickel, Silber und Zink als Hydroxyde an der filtrierenden Schicht niedergeschlagen werden. Wenn lösliche Oxyde entstehen, bildet sich an der Anode die freie Säure, an der Kathode die freie Base. An der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen hat der Verfasser die Gültigkeit der Faradayschen Gesetze auch für diese Vorgänge nachgewiesen. Es bleibt abzuwarten, ob sich diese elektrolitische Trennung in basisches und saures Oxyd, die also die Metallabscheidung vermeidet, für analytische Zwecke benutzen läßt.

Im Guzmánschen Laboratorium¹⁾ hat man sich weiterhin um Ersatzmetalle an Stelle des Platins bemüht. Als Anoden hat J. Guzmán²⁾ mit seinen Mitarbeitern für viele Zwecke Drahtschlingen aus Eisen benutzt. Meistens werden diese Elektroden vor dem Gebrauch durch Eintauchen in konz. Salpetersäure passiviert; für die Verwendung in alkalischen Lösungen ist diese Vorsichtsmaßregel bisweilen überflüssig. Bei den späteren Arbeitsverfahren mit drei Elektroden (s. weiter unten) werden die Stromstärken meistens so hoch, daß die Anode doch wieder angegriffen wird. In solchen Fällen muß die Oberfläche der Anode vergrößert werden. Guzmán führt dann den Draht in mehreren Windungen herum. Saure Lösungen greifen die Eisenanode zu stark an; man muß in solchen Elektrolyten Anoden aus Chromstahl, Kruppschem V 2 A-Stahl oder Platindraht wählen, je nach der Lösung, die man elektrolysiert. Die Anoden aus V 2 A-Stahl oder Chromstahl dürfen nicht bei Rotglut gebogen werden, weil die erhitzten Stellen ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe verlieren. Für die Platinanode hatte Guzmán²⁾ eine sparsame Anordnung gegeben. Diese Form hat sich jedoch nicht in allen Fällen bewährt und ist beispielsweise für die Zinkfällung aus sauren Lösungen nicht brauchbar. Anscheinend versagt diese Elektrode in manchen Lösungen doch, wenn die Stromdichte zu hoch wird. Guzmán hat als Kathoden schon früher Kupferdrahtnetze und Eisendrahtnetze angewendet. Vor dem ersten Gebrauch wurden die Eisendrahtnetze, die aus handelsüblicher verzinkter Ware hergestellt waren, als Kathoden in einer 5%igen Natriumcarbonatlösung benutzt und so gereinigt. Mit diesen Eisendrahtnetzen sind verschiedentlich Mißstände aufgetreten. Man muß für die meisten Bestimmungen die Verzinkung erst entfernen. Nur für die Fällung von Zink selbst kann der Schutzüberzug auf den Elektroden verbleiben. Aber auch bei den Zinkbestimmungen fallen die ersten Werte

¹⁾ Die Zitate finden sich weiter unten bei Erwähnung der einzelnen Arbeiten. — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 99, 295 (1934).

(wie bei der Nickelelektrolyse) stets etwas zu niedrig aus. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß nur eine beschränkte Anzahl von Bestimmungen mit einer Elektrode durchführbar ist. Dann müssen die Elektroden abgebeizt und abgeschmirgelt werden und sind bald ganz unbrauchbar, nachdem sich diese Vorgänge mehrmals wiederholt haben. Wenn bei einer Elektrolyse einmal Eisen von der Kathode in Lösung gegangen ist, wird diese Eisenmenge nicht unter allen Umständen durch den Strom wieder ausgefällt. Diese Tatsache hat Guzmán bewogen, neuerdings für viele Zwecke Messingdrahtnetze in den gleichen Größen wie die früher benutzten Kupfer- und Eisenelektroden zu bevorzugen. Die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Elektrodenarten sind bei den verschiedenen Fällungsverfahren weiter unten angegeben.

In der Zwischenzeit hat Guzmán mit mehreren Mitarbeitern verschiedene Metalle nach seinem Verfahren mit drei Elektroden gefällt. Das Wesen und die Arbeitsweise bei dieser Methode sind an dieser Stelle bereits¹⁾ auseinandergesetzt worden. Um das Verständnis der folgenden Angaben zu erleichtern, sei nur daran erinnert, daß als dritte Elektrode eine Elektrode aus Platinblech eingetaucht wird; ihre Potentialdifferenz gegen die Kathode, das sogenannte Indikatorpotential (abgekürzt IP), ist maßgebend für den Verlauf der Fällung. Dieses Indikatorpotential kann in einer Poggendorffschen Schaltung gemessen oder in einem Stromkreis, der ein empfindliches Galvanometer und einen Widerstand von 25000 Ohm enthält, in willkürlichen (Stromstärke-)Einheiten festgelegt werden. Die Badspannungen und Stromstärken müssen dann so geregelt werden, daß das Potential am Potentiometer oder der Ausschlag am Galvanometer unverändert bleibt. So erklären sich die Bereiche, die für beide Größen bei den Fällungsbedingungen angegeben sind (s. weiter unten). In manchen Fällen, besonders beim Niederschlagen von großen Metallmengen, ist es vorteilhafter, die Elektrolyse bei einem niedrigeren Indikatorpotential zu beginnen. Das Indikatorpotential steigt während der Elektrolyse von selbst auf den Wert, den man erfahrungsgemäß nicht überschreiten soll, und muß auf dieser Höhe durch Regeln von Badspannung und Stromstärke festgehalten werden. Dadurch wird das Verfahren auch in der Ausführung dem Arbeiten mit begrenztem Kathodenpotential nach H. J. S. Sand²⁾ ähnlicher. Die Fällungsbedingungen für die neu bearbeiteten Metalle sind auf den Seiten 440/442 in Tabellen zusammengestellt.

Die Niederschläge zeigen durchweg ein gutes Aussehen. Sie sind glänzender und heller als die auf Eisenkathoden erzeugten. Die Werte weichen untereinander höchstens um einige Tausendstel des Gehaltes ab.

Für das Zink haben J. Guzmán und J. Sanz d'Anglada³⁾ zuerst die Fällungsbedingungen für Eisenelektroden ausgearbeitet und dann das neue Verfahren (mit drei Elektroden) auch für diesen Fall versucht. Das Zink soll bei 70° in einem Trockenschrank getrocknet werden, nachdem die

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift. **99**, 297 (1934). ²⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) **91**, 373 (1907); vergl. diese Ztschrift. **50**, 635 (1911). ³⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 1053 (1934).

Kupfer¹⁾.Volumen 120 *ccm* bei 0,2 *g* Metall, 300 *ccm* bei 1,2 *g* Metall.

1. Ammoniakalische Lösungen.

Kathode: Kupferdrahtnetz, Anode passivierter Eisendraht.

Zusammensetzung der Lösung	Indikator- potential oder Galva- nometer- ausschlag	Bad- spannung	Strom- stärke	Dauer
0,2 <i>g</i> Kupfer 5 <i>g</i> Ammonsulfat 5 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 mV	4,20—2,00 V	4,20—0,23 A	
1,2 <i>g</i> Kupfer 12,5 <i>g</i> Ammonsulfat 12,5 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	4,50—1,90 „	1,90—0,60 „	25 Min.
0,2 <i>g</i> Kupfer 5 <i>g</i> Ammonnitrat 5 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	3,70—2,10 „	5,20—1,35 „	25 „
0,2 <i>g</i> Kupfer 3 <i>ccm</i> Ameisensäure (D 1,20) 15 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	3,30—2,00 „	3,85—0,23 „	15 „
1,2 <i>g</i> Kupfer 9 <i>ccm</i> Ameisensäure (D 1,20) 37 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	3,45—1,98 „	7,80—0,63 „	30 „
0,2 <i>g</i> Kupfer 2 <i>g</i> Borsäure 15 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	7,30—2,00 „	5,40—0,20 „	15 „
1,2 <i>g</i> Kupfer 6,25 <i>g</i> Borsäure 37,5 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	500 mV bei Beginn 750 mV am Ende	4,80—2,00 „	7,00—0,45 „	35 „
0,2 <i>g</i> Kupfer 2,5 <i>g</i> Ammonacetat 15 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 mV	4,50—2,05 „	2,05—0,25 „	17 „
1,2 <i>g</i> Kupfer 6,25 <i>g</i> Ammonacetat 37,5 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	500 mV bei Beginn 750 mV am Ende	4,50—2,00 „	7,00—0,50 „	45 „
0,2 <i>g</i> Kupfer 3 <i>g</i> Ammonoxalat 15 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 mV	5,00—2,00 „	6,00—0,25 „	15 „
1,2 <i>g</i> Kupfer 7,5 <i>g</i> Ammonoxalat 37,5 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	4,60—2,00 „	8,50—0,64 „	30 „
0,2 <i>g</i> Kupfer 2 <i>g</i> Citronensäure 15 <i>ccm</i> konz. Ammoniak	750 „	4,10—2,00 „	3,60—0,20 „	18 „

¹⁾ J. Guzmán und A. Sarabia, An. Soc. Españ. Fís. Quím. **32**, 910 (1934).

2. Saure Lösungen.

Kathode: Kupferdrahtnetz, Anode Platindrahtelektrode nach Guzmán.

Zusammensetzung der Lösung	Indikator- potential oder Galva- nometer- ausschlag	Bad- spannung	Strom- stärke	Dauer
0,2 g Kupfer 2 ccm konz. Salpetersäure 1 g Ammonsulfat	am Anfang 500 später 750 mV	6,50—2,40 V	4,00—0,25 A	15 Min.
0,2 g Kupfer 10 ccm 2n-Schwefelsäure 3 g Ammonsulfat	387 mV	4,50—2,30 „	2,30—0,20 „	18 „
0,2 g Kupfer 10 ccm 2n-Schwefelsäure 5 g Ammonpersulfat oder 3 ccm Perhydrol	750 „ 750 „	4,00—2,50 „ 5,50—2,45 „	3,00—0,50 „ 4,00—0,42 „	
0,2 g Kupfer 6 ccm Ameisensäure (25%ig) 3 ccm konz. Ammoniak	500—750 mV	6,40—2,80 „	4,00—0,50 „	16 „
0,2 g Kupfer 3 g Diammonphosphat Niederschlag gel. in konz. Salpetersäure, dann noch 2 ccm	500—750 „	5,30—2,70 „	4,00—0,55 „	15 „
0,2 g Kupfer 3 g Ammonacetat 3 ccm konz. Salpetersäure	500—750 „	5,60—2,85 „	2,50—0,80 „	15 „

Die angegebenen Werte zeigen untereinander nur geringe Schwankungen von einigen Tausendsteln des Kupfergehaltes.

Nickel¹⁾.

Volumen 120 ccm bei 0,2 g Metall, 300 ccm bei 1,2 g Metall, Anode passivierter Eisendraht, Kathode Messingdrahtnetz, Sulfid — kryst. Natriumsulfid.

Zusammensetzung der Lösung	Indikator- potential oder Galva- nometer- ausschlag	Bad- spannung	Strom- stärke	Dauer
0,2 g Nickel 5 g Ammonsulfat 3 g Sulfid 15 ccm konz. Ammoniak	950 mV (0,020 mA)	5—3,5 V	6—2 A	15 Min.

¹⁾ J. Guzmán und G. García, An. Soc. Españ. Fis. Quím. **32**, 923 (1934).

Zusammensetzung der Lösung	Indikator- potential oder Galva- nometer- ausschlag	Bad- spannung	Strom- stärke	Dauer
1,2 g Nickel 12 g Ammonsulfat 7 g Sulfit 30 ccm konz. Ammoniak	1,085 V (0,038 mA)	3,7—2,7 V	6—3 A	25 Min.
0,2 g Nickel 5 g Dinatriumphosphat 3 g Sulfit 10 ccm konz. Ammoniak	950 V (0,020 mA)	6,5—2,5 „	4,5—0,5 „	12 „
1,2 g Nickel 12 g Dinatriumphosphat 7 g Sulfit 30 ccm konz. Ammoniak	0,038 mA	5,7—2,7 „	7,5—1,7 „	20 „
0,2 g Nickel 2 g Borsäure 3 g Sulfit 10 ccm konz. Ammoniak	950 mV (0,020 mA)	7—2,5 „	5—7 „	13 „
1,2 g Nickel 5 g Borsäure 7 g Sulfit 30 ccm konz. Ammoniak	0,038 mA	5—3,3 „	7—3,7 „	20 „
0,2 g Nickel 15 ccm Ameisensäure (25%ig) 3 g Sulfit 15 ccm konz. Ammoniak	950 mV (0,020 mA)	4—2,5 „	6,5—2 „	12—15 „
1,1 g Nickel 20 ccm Ameisensäure (25%ig) 7 g Sulfit 25 ccm konz. Ammoniak	0,040 mA	4,3—2,5 „	7 A höchstens	20 „
0,2 g Nickel 2,5 g Ammonacetat 3 g Sulfit 10 ccm konz. Ammoniak	950 mV (0,020 mA)	7,5—3,1 „	5,5—1,5 A	12 „
1,2 g Nickel 6 g Ammonacetat 7 g Sulfit 30 ccm konz. Ammoniak	0,038 mA	4,8—7,3 „	6,5—5,5 „	25 „
0,2 g Nickel 2 g Ammonacetat 3 g Sulfit 15 ccm konz. Ammoniak	950 mV (0,020 mA)	5—3 „	3,5—1,5 „	20 „
1,2 g Nickel 5 g Ammonoxalat 7 g Sulfit 30 ccm konz. Ammoniak	0,038 mA	5,6—3 „	7,7—4 „	24 „

Kathoden mit Alkohol und Äther gespült sind. Der warme Luftstrom eines Fönapparates eignet sich nicht zum Trocknen von Zinkniederschlägen. Die Arbeitsvorschriften sind in der folgenden Übersicht enthalten:

1. Versuche mit Eisendrahtnetz, ohne 3. Elektrode.

Zusammensetzung der Lösung	Anode	Bad- spannung (wenn nötig Temperatur)	Strom- stärke	Dauer
0,15 g Zink 3 g Natriumhydroxyd	Eisen, nicht passiviert		0,8 A 10 Min. 1,0 A bis zum Ende	30 Min.
0,1 g Zink 1,5 ccm konz. Ammoniak 5 g Ammonsulfat	Eisen passiv.	3 V konst. 70°	0,9—1,25 A bei Beginn 0,6—0,7 A am Ende	30 „
0,15 g Zink 1,5 ccm konz. Ammoniak 0,1 g Kaliumcyanid 6,5 g Ammonsulfat	Eisen passiv. (vor jeder Bestimmung neu)		1 A	40—50 „
0,15 g Zink 1 ccm Eisessig 5 g Ammonacetat	Chromstahl	3,25 V	0,8 A	40 „
0,15 g Zink 5 ccm konz. Ammoniak 5 ccm Ameisensäure (25%ig)	Eisen passiv.		0,6 A	
0,15 g Zink 1,5 ccm konz. Ammoniak 5 g Ammonoxalat	Eisen passiv.	35—40°	1 A	40—50 „
0,15 g Zink 5 g Weinsäure 8 ccm konz. Ammoniak			1,5 A die ersten 10 Min. 1 A bis zum Ende	30 „

Die Werte schwanken nur um wenige Tausendstel, die Niederschläge sind gut.

Die Auswagen zeigen nur geringe Abweichungen voneinander. Bisher hat sich die Makroelektrolyse des Zinks, d. h. die Bestimmung von mehr als einem Gramm nur in ammoniakalischen Cyanidlösungen und in schwach essigsäuren Lösungen durchführen lassen. In diesen essigsäuren Lösungen sind nur Anoden aus Chromstahl (V 2 A-Stahl) oder Platin verwendbar. Im allgemeinen zeigt sich hier wieder ein Vorteil des neuen Elektrolysenverfahrens: Man arbeitet jeweils mit der höchst zulässigen Stromstärke und kürzt dadurch die Elektrolysendauer wesentlich ab.

2. Fällungen unter Beobachtung des Indikatorpotentials.

Kathoden: E Eisendrahtnetz verzinkt, M Messing

Zusammensetzung der Lösung	Kathoden	Indikatorpotential in V od. Aus- schlag am Galvano- meter (Teilstriche)	Bad- spannung (wenn nötig Temperatur)	Strom- stärke	Dauer
0,15 g Zink 3 g Natriumhydroxyd	E M	1,41 V (48 Teilstr.)	3,12—2,80 V	1,5 —0,35 A	20 Min.
0,15 g Zink 1,5 ccm konz. Ammoniak 5 g Ammonsulfat	E M	1,47 V (50 Teilstr.)	3,85—3,38 „ 40°	2,6 —1,21 „	20 „
0,15 g Zink 15 ccm konz. Ammoniak 5 ccm Ameisensäure (25%ig)	E M	1,36 V (47 Teilstr.)	4,45—3,70 „	2,05—1,25 „	15 „
0,15 g Zink 5 g Ammonoxalat 10 ccm konz. Ammoniak	E M	1,38 V (47 Teilstr.)	3,6 —3,4 „ 40°	3,5 —3,0 „	15 „
0,15 g Zink 10 ccm konz. Ammoniak 6,5 g Ammonsulfat 0,1 g Kaliumcyanid	E M	1,65 V (55 Teilstr.)	4,25—3,8 „	3,20—2,25 „	20 „
1,25 g Zink 15 ccm konz. Ammoniak 1 g Kaliumcyanid 20 g Ammonsulfat	M	1,55 V bei Beginn der Fällung (52 Teilstr.) 1,76 V am Ende der Fällung (60 Teilstr.)			35—40 Min.
0,15 g Zink 5 g Ammonacetat 1 ccm Eisessig	E M	1,34 V (46 Teilstr.)	5,55—4,60 „	3,40—2,95 „	20 Min.
1,2 g Zink 10 g Ammonacetat 2,5 ccm Eisessig	M	1,34 V (46 Teilstr.)			30 „

Zum Schluß möge noch auf eine mehr systematisch-theoretische Arbeit von J. Guzmán¹⁾ hingewiesen werden. Der Verfasser versucht die Analysenverfahren, die sich des elektrischen Stromes oder elektrischer Größen als Anzeige für das Ende einer Reaktion bedienen, in die allgemeine physikalisch-chemische Analyse einzuordnen. Diese faßt die Anwendung physikalischer Methoden in der chemischen Analyse unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammen. Unter dem Oberbegriff „elektrische Verfahren“ ordnet Guzmán die photoelektrischen, dielektrischen und „elektrolytischen Methoden“ ein. Er versteht unter den letzteren alle Verfahren, bei denen die Umsetzung von elektrischer in chemische oder von

¹⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. **33**, 109 (1935).

chemischer in elektrische Energie eine Rolle spielt; er zählt infolgedessen die eigentliche Elektroanalyse, die elektrometrische Analyse und die polarographische Analyse darunter. Die Elektroanalyse kann man unterteilen in zwei Gruppen, je nachdem die Energie zur Zersetzung durch eine äußere Stromquelle oder durch Vorgänge in der Zersetzungszone selbst geliefert wird (vergl. die „Innere Elektrolyse“ nach H. J. S. Sand¹). Die elektrometrische Analyse umfaßt alle Verfahren, die elektrische Größen dazu benutzen, um den Endpunkt von Reaktionen in Elektrolyten festzustellen: Die Verfahren mit Potentialmessung (potentiometrische Titrationen), die Verfahren mit Messung der Leitfähigkeit (konduktometrische Titrationen) und die Verfahren, die auf der Stromabgabe eines Systems beruhen (galvanometrische Titrationen oder Depolarimetrie). Die polarographischen Verfahren zerfallen in solche, bei denen die kathodische Reduktion, und solche, bei denen die anodische Oxydation zur Mengenbestimmung benutzt wird. Für die bekannt gewordenen Methoden der potentiometrischen Maßanalyse gibt Guzmán eine Einteilung, die gegenüber derjenigen von Erich Müller in seinem bekannten Buche nichts wesentlich Neues bietet. Die konduktometrischen Verfahren zerfallen in Methoden, die mit Wechselstrom arbeiten (Anzeige nach dem Abhör- oder Ableseverfahren) und in solche, die sich des Gleichstroms bedienen (Arbeitsweise nach Guzmán und Sarabia). Für das letztere Verfahren werden Doppelelektroden beschrieben, die als Quecksilbertropfelektroden ausgebildet sind. Weil sich die Oberfläche mit großer Geschwindigkeit erneuert, tritt an den Elektroden keine Polarisation auf. So ist es möglich, mit Gleichstrom zu messen. Über die Ergebnisse dieses Arbeitsverfahrens wird eine neue Veröffentlichung angekündigt. Unter den galvanometrischen Methoden ordnet Guzmán alle bisher bekannt gewordenen Arbeitsweisen ein, die aus Veränderungen in der Stromabgabe auf den Fortgang einer Umsetzung schließen. Hier führt der Verfasser wieder die von ihm veröffentlichten Verfahren an ihrer Stelle auf und zeigt in einer Abbildung die erforderliche Elektrodenanordnung. Eine spätere Veröffentlichung von Mingarro soll sich mit dieser Frage beschäftigen.

H. Hölemann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

R. Strohecker.

Mit den Konstanten und der Bestimmung von Äthylvanillin hat sich H. C. Lockwood²) befaßt. Der Schmelzpunkt von Äthylvanillin wird zu 77°, derjenige von Vanillin zu 82° festgestellt. In Mischungen von 40% Vanillin und 60% Äthylvanillin wird ein Schmelzpunkt von 50° festgestellt. Eine Mischung von 90% Äthylvanillin und 10% Vanillin hat den gleichen Schmelzpunkt wie Vanillin. Durch nachstehende Bromprobe

¹) Analyst 55, 309 (1930); vergl. diese Ztschrft. 83, 127 (1931). —

²) Analyst 59, 730 (1934).

konnte jedoch die Verfälschung erkannt werden. 2 g Äthylvanillin werden mit 5 ccm kaltem Wasser gemischt, 15 Minuten sich selbst überlassen. Die Mischung wird darauf unter Auspressen mit einem Glasstab filtriert. 1,7 ccm Filtrat verdünnt man auf 5 ccm und setzt dann 0,5 ccm gesättigtes Bromwasser zu. In Gegenwart von Vanillin tritt eine rote Farbe und schließlich ein roter Niederschlag auf, bei Abwesenheit von Vanillin zeigt sich nur eine gelbe bis orange Farbe ohne Niederschlag. Zur Bestimmung von Äthylvanillin wird folgende Methode empfohlen: 0,5000 g Äthylvanillin bringt man in einen 400–600 ccm fassenden, mit Glasstöpsel versehenen Kolben, der ein dünnes Gläschen mit frisch bereiteter Kaliumjodidlösung (3 g KJ + 3 ccm Wasser in verschlossenem Zustande enthält). Man setzt nunmehr 50 ccm Bromlösung (0,82 ccm Brom in 100 ccm Eisessig) zu, setzt den mit sirupöser Phosphorsäure gedichteten Glasstöpsel auf, läßt, sobald sich das Äthylvanillin gelöst hat, im Dunkeln stehen und schwenkt nach der ersten Stunde vorsichtig um. Nach 6 Stunden wird die das Jodkalium enthaltende Röhre zerbrochen und das nunmehr in Freiheit gesetzte Jod mit $\frac{5}{32}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Mit dem Versuch wird ein Blindversuch angesetzt. Der blinde Versuch verbraucht etwa 92–97 ccm Thiosulfat-Lösung, reines Äthylvanillin 38,55 ccm. Bei obiger Versuchsanordnung entspricht 0,1 ccm $\frac{5}{32}$ n-Thiosulfat-Lösung 0,26% Äthylvanillin. Bromverluste lassen sich bei sorgfältigem Arbeiten vermeiden. Die Monobromderivate des Vanillins und Äthylvanillins hatten Schmelzpunkte von 162°, bzw. 140°. R. Strohecker.

Eine neue Methode zur Identifizierung von Metanilsäure und Sulfanilsäure schlägt R. D. Forster¹⁾ vor. Der Nachweis kann dadurch erbracht werden, daß man die Aminosulfosäure in die entsprechende Chlorverbindung überführt und Phosphorpentachlorid darauf einwirken läßt, wobei Chlorbenzolsulfonylchlorid entsteht, das schließlich in das Chlorbenzolsulfamid übergeht, was an dem Schmelzpunkt erkannt werden kann.

R. Strohecker.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser und Schlamm. J. I. Smith²⁾ hat die Schnellmethoden zur Bestimmung der Trockensubstanz im Schlamm einer Nachprüfung unterzogen. Die Bestimmung des Schlammvolumens durch Zentrifugieren ist bei Anwendung von größerer Einwage (30 ccm) für die Betriebskontrolle brauchbar. Bei genauer Temperatureinstellung liefert die Bestimmung des spezifischen Gewichts mit Hilfe der Torsionswaage auf 0,1% genaue Werte, allerdings ist die Methode empfindlich. Beide Methoden werden durch die Art des Schlammes beeinflusst. Zur genauen gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet der

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 358 T (1934). — ²⁾ Sewage Works Journ. **6**, 908 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 764 (1935).

Verfasser Aluminiumschalen mit gelochtem Boden, die bei 105° vorgetrocknet werden. Als Substanz werden 100 *ccm*, bei Rücklaufschlamm 50 *ccm* verwendet. Man trocknet 10 Minuten bei 120° oder 30 Minuten bei 105° .

Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Meerwasser empfiehlt O. Gómez Ibáñez¹⁾ folgende Methode: 100 *ccm* Meerwasser werden mit 5 *ccm* 30%iger Kalium-Natriumtartratlösung versetzt. Man läßt diese Mischung dann langsam in annähernd n-Natronlauge einlaufen, wobei die Calcium- und Magnesiumsalze in Lösung gehalten werden. Als dann gibt man 2 *ccm* Neßler-Reagens zu und colorimetriert. Die höchste Ammoniakkonzentration von 30 *mg* im *ccm* wurde im Oberflächenwasser des Ärmelkanals festgestellt.

Über die Wirkung des Eisens bei der Bestimmung des Restchlors berichtet R. D. Scott²⁾. Geringe, unter 1 *mg/l* liegende Mengen Ferrieisen täuschen mit o-Tolidinreagens einen Chlorgehalt bis zu 0,4 *mg/l* Cl vor. Der Verfasser konnte den Fehler bei 1 *mg* Eisen auf 0,02 *mg/l* dadurch herabdrücken, daß er die Säurekonzentration des Reagens erhöhte (50 *ccm* o-Tolidinlösung + 35 *ccm* destilliertes Wasser — 15 *ccm* konz. Salzsäure) und weiter auf 100 *ccm* Wasser 2 *ccm* Reagens zusetzte.

Mit dem Fluorgehalt der französischen Mineralwässer haben sich R. Charonnat und Simone Roche³⁾ befaßt. Der höchste Fluorgehalt findet sich in den schwefelhaltigen Wässern (4–6 *mg* im Liter). Andere Quellen weisen nur 0,5–2 *mg* Fluor im Liter auf. Gewöhnliche Trinkwässer enthalten nur Zehntel Milligramme Fluor. Die Verfasser halten es nicht für ausgeschlossen, daß dem Fluor eine therapeutische Wirkung zukommt. Die Fluorbestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt: 50 *ccm* Mineralwasser werden in einer Neßleröhre mit 20 *ccm* konz. Salzsäure und 5 *ccm* Reagens (1 *l* enthielt 0,34 *g* Alizarinsulfat und 1,74 *g* Zirkonylnitrat) versetzt. Man bereite sich nun Vergleichslösungen aus einer Fluornatriumlösung (0,0221 *g* NaF *l*), verdünnte auf 50 *ccm* Gesamtvolumen und colorimetrierte nach Zusatz des Reagens.

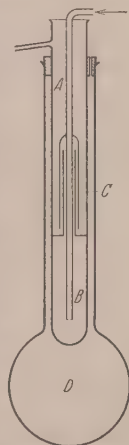


Abb. 48.

E. A. Meanes und E. L. Newman⁴⁾ empfehlen einen neuen Destillationsapparat für die Bestimmung von Phenolen in Wasser. Der Apparat ist in Abb. 48 abgebildet. Er besteht aus einer Glasröhre A, die in zwei Abteile B und C geteilt ist. In den Teil B wird destilliertes Wasser gebracht, in den Teil C bringt man die zu destillierende Menge. Durch ein Glasrohr leitet man einen Luftstrom ein, der sich in B mit Wasserdampf belädt und durch C hindurchstreicht. Das Rohr A ist von einem

¹⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 897 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2228 (1935). ²⁾ Journ. Americ. Water Works Ass. **26**, 1234 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1909 (1935). — ³⁾ Compt. rend. **199**, 1325 (1934). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 375 (1934).

Glasmantel umgeben. Wasserdampf, den man in D erzeugt, wärmt Rohr A an. Die abdestillierten Phenole werden kondensiert und in einem graduierten Cylinder aufgefangen. Es werden nur Glasschliffe und keine Gummistopfen verwendet.

R. Strohecker.

Eine Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Jod in pflanzlichem Material beschreiben J. S. Mc Hargue, D. W. Young und R. K. Calfee¹). Die Verfasser mischen die zu verbrennende Substanz mit einer Mischung von gepulvertem Kalk und pulverisiertem Kupferoxyd und bringen sie in drei Alundumschiffchen in eine Verbrennungsröhre, welche in einem Gasverbrennungssofen liegt. An das Verbrennungsrohr ist ein Quarzrohr mit platinierter Asbest angeschlossen, das in einem elektrischen Ofen liegt und auf 1100° erhitzt werden kann. An dieses Quarzrohr ist eine mit 2%iger Kaliumcarbonatlösung beschickte Absorptionsflasche angeschlossen. Man erhitzt zunächst den Platinasbest und leitet durch die Apparatur einen mit Pottaschelösung gewaschenen Luftstrom. Dann entzündet man allmählich die Flammen des Verbrennungssofens, so daß die Substanz unter Verglimmen verbrennt. Nach Beendigung der Verbrennung zieht man den Inhalt der Schiffchen mit Wasser aus, vereinigt das Filtrat mit dem Inhalt der Absorptionsflasche. Diese Lösung säuert man mit Schwefelsäure an, reduziert das Jodat mit schwefliger Säure, macht das Jod mit Natriumnitrit frei und titriert es unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff mit Thiosulfat.

R. Strohecker.

Den Einfluß der Citronensäure auf die titrierbare Säure und Wasserstoff-Ionen-Konzentration von gefrorenen Süßspeisen haben A. C. Dahlberg und J. C. Hening²) studiert. In Wassereis kann man die Citronensäure direkt titrieren, in Sorbetts und Eiscrem jedoch nur unter Berücksichtigung des Alkaliverbrauchs der Milchbestandteile. Der p_H -Wert wird von der Pufferwirkung der Milchtrockenmasse beeinflusst. Sorbetts und Fruchteis zeigen Werte unter 5, Eiscrem und Eismilch von über 6.

R. Strohecker.

Über die Bestimmung der reduzierenden Zucker in Stärkesirup hat B. Segal³) Untersuchungen angestellt. Der Verfasser hat für das Verhältnis der Reduktionswerte von Dextrose und Maltose den für Betriebsanalysen geltenden Wert von 0,59 abgeleitet, sofern Mengen von 340—460 mg Zucker angewendet werden, die 25 ccm einer Lösung von 4—5 g Stärkesirup in 100 ccm entsprechen. Das Verhältnis Gesamtzucker zu Dextrin beträgt bei niedrig konvertiertem Sirup 1:1,8, bei mittelkonvertiertem 1:1,1, bei hochkonvertiertem 1:0,8. R. Strohecker.

Mit der Prüfung der Gebrauchsgegenstände auf Arsenfreiheit hat sich Th. v. Fellenberg⁴) befaßt. Er hat die Arsengehalte verschiedener Stoffe nach folgender Methode bestimmt: Man zerstört 0,1 g Substanz mit

¹) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 318 (1934). — ²) Journ. Dairy Sci. **17**, 365 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1862 (1934). — ³) Journ. South-Afric. chem. Inst. **17**, 54 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1138 (1935). — ⁴) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 318 (1934).

1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, raucht nochmals ab, spült dann in ein Destillierkölbchen mit herabgebogenem Schenkel und destilliert nach Zusatz von 2,5 *ccm* konz. Salzsäure, etwa 0,25 *g* Ferrosulfat und etwa 0,02 *g* Kaliumbromid in ein Reagensglas, das 3 *ccm* Wasser enthält und in kaltes Wasser eintaucht. Vom Heißwerden des Ansatzrohres an gerechnet, destilliert man 20 Sekunden. In das Destillat leitet man einige Minuten Schwefelwasserstoff. 2,5 γ Arsen lassen sich noch an einer leichten Opaleszenz erkennen. 10 γ liefern eine gelbliche Trübung. Man filtriert eine vorhandene Sulfidsuspension durch ein Filterchen von 3 *cm* Durchmesser 3–4mal hindurch, bis das Filtrat klar ist. Die zurückgebliebene Gelbfärbung vergleicht man mit der Färbung eines gleichen Filters, durch welches man eine Kaliumchromatlösung (0,9 *ccm* 1%ige Lösung auf 10 *ccm*) filtriert hat. Ist die Färbung des Sulfidfilters stärker als die des Chromatfilters, so ist die Substanz zu beanstanden.

R. Strohecker.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des schädlichen Stickstoffs, der Amide und der Aminosäuren in der Rübe haben V. Stanek und P. Pavlas¹⁾ ausgearbeitet. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft der Amide und Aminosäuren mit Kupferoxyd in verdünnten Lösungen stark blaugefärbte Verbindungen zu geben. Die entstandene Säure wird durch Natriumacetat weggepuffert. Der Zusammenhang zwischen Farbstärke und Gehalt der stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffe an Amid-, bzw. Aminosäurenstickstoff wurde mittels Photocolorimeters untersucht, wobei sich ergab, daß die wichtigsten Amide und Aminosäuren bei gleichen schädlichen Stickstoffmengen ziemlich gleiche Farbintensitäten liefern; hierdurch wird eine für technische Zwecke brauchbare colorimetrische Methode zur Erfassung des schädlichen Aminostickstoffs (*mg* N je 100 *g* Rüben=Blauzahl) ermöglicht. Eine hohe „Blauzahl“ der Rüben wurde bei schwindender Alkalität und bei Gegenwart von viel organischen sauren Kalksalzen beobachtet.

R. Strohecker.

Zur Bestimmung des Allylsenföles im Senfmehl bringen R. Gros und G. Pichon²⁾ 5 *g* Senfmehl in einen trockenen Kolben, setzen auf diesen eine 20 *ccm* 0,1 *n*-AgNO₃-Lösung und 5 *ccm* 20%iges Ammoniak enthaltende Absorptionspipette und evakuieren auf 25 *mm* Quecksilberdruck. Dann lassen sie 30 *ccm* Wasser zu dem Senfmehl fließen, lassen $\frac{1}{4}$ Stunde bei 40° stehen und tauchen den Kolben in ein Wasserbad von 65–70°. Unter mehrmaligem Wassernachfüllen destillieren sie ab und erhitzen 1 Stunde auf siedendem Wasserbad. Dann wird der Inhalt der Absorptionspipette durch einen Sintertiegel gegossen. Im Filtrat titriert man den Silberüberschuß. Das Verfahren ist auch auf nicht entfettetes Senfmehl anwendbar und beansprucht nur 2 Stunden.

R. Strohecker.

¹⁾ Ztschrft. f. Zucker-Ind. d. Tschechoslowak.-Republik 59, 129 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 2273 (1935). — ²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] 19, 249 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2305 (1934).

Mit der quantitativen Bestimmung von Ammoniak, Trimethylamin und anderen Aminen in einigen Nahrungsmitteln hat sich F. S. Okolow¹⁾ befaßt. Folgende Arbeitsweise wird empfohlen: Aus der Substanz, z. B. Heringsfleisch, stellt man einen wäßrigen Auszug her. Je 400 ccm des Filtrats bringt man in zwei Destillationskolben und versetzt dann den Inhalt beider Kolben mit je 30 ccm Alkohol und 2,0 g MgO. Man destilliert hierauf die Basen in 25 ccm 0,1 n-Schwefelsäure. Nach Wegkochen der Kohlensäure titriert man gegen Rosolsäure mittels 0,1 n-Natronlauge die Schwefelsäure zurück und erhält dann den gesamten übergegangenen Stickstoff. Im ersten Destillat bestimmt man dann nach der Formalinmethode das Ammoniak. Zum zweiten Destillat setzt man nach Verdünnen auf 300 ccm 20 g NaNO₂ und 20–25 ccm starke Essigsäure zu, bis in der Hitze Kryställchen an den Wänden entstehen. Man bringt dann wieder auf 300 ccm, setzt 50 ccm 30%ige Natronlauge zu und destilliert in 25 ccm 0,1 n-Schwefelsäure. Man titriert dann den Schwefelsäureüberschuß zurück. Der Verbrauch gibt den Gehalt an Trimethylamin an (Faktor 1,4). Aus Gesamtstickstoff, Aminosäurenstickstoff und N(CH₃)₃-Gehalt läßt sich die Menge an primären und sekundären flüchtigen Basen berechnen.

R. Strohecker.

Untersuchung von Essig. Einen Beitrag zur Beurteilung von Citronenessig hat J. Ruffy²⁾ geliefert. Der Verfasser verlangt einen Mindestgesamtextrakt von 20 g im Liter. Zu seiner Bestimmung wird folgendes direkte Verfahren empfohlen: In einem Vorversuch werden 5 ccm Essig in einem Schälchen eingedampft; der Rückstand wird auf dem Drahtnetz erhitzt, bis er sich zu zersetzen beginnt, und dann gewogen. Nunmehr wird die nach dem Vorversuch 0,5 g Extrakt entsprechende Menge in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr fließt, und darauf genau 1 Stunde im Trockenschrank bei 103–105° getrocknet, sodann gewogen. Als untere Grenze für den totalen Extraktrest [Extrakt – (freie Säure + geb. Säure, als Kaliumcitrat berechnet, + Zucker + Glycerin)] werden 2,0 g im Liter verlangt. Im übrigen wird Citronenessig nach Verdampfen der Essigsäure wie Fruchtsaft untersucht.

Nach E. J. Kraus³⁾ zeigt Essig verschiedener Herkunft unter der Quarzlampe verschiedene Fluoreszenz. Tafelessig (3,5 und 7,5%ig) fluorescierte hell bis rotbraun, Essigsprit (12,2%ig) mattweiß, Weinessig (7,5%ig) stark blau, Kräuternessig (10%ig) graublau. Noch deutlichere Unterschiede zeigten Ausschüttelungen der Essige mit Äther und Amylalkohol. Weinessig kann danach deutlich erkannt werden.

R. Strohecker.

Zur Stärkebestimmung empfehlen J. J. Chinoy, F. W. Edwards und H. R. Nanji⁴⁾ folgende auf der Verwendung von Takadiastase beruhende Methode: 0,5 g Stärke werden mit 80 ccm 0,7%iger Kalium-

¹⁾ Problems Nutrit. (russ.) **2**, 49 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1544 (1934). — ²⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 335 (1934). —

³⁾ Deutsche Essig-Industrie **38**, 140 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2004 (1934). — ⁴⁾ Analyst **59**, 671 (1934).

hydroxydlösung bei 60–70° auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde verkleistert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man in einem Meßkolben auf 100 ccm auf. 50 ccm davon werden mit der zur genauen Neutralisation des Alkalis notwendigen Menge 5%iger Essigsäure versetzt. Der Essigsäureverbrauch wird gesondert in 10 ccm der Lösung gegenüber Phenolphthalein festgestellt. Die neutralisierten 50 ccm Lösung werden dann mit 0,1 ccm 5%iger Essigsäure angesäuert und mit 10 ccm einer 0,1%igen Takadiastaselösung versetzt. Nach Zusatz einer kleinen Menge Toluol wird $\frac{1}{2}$ Stunde bei 37° bebrütet. Man kocht dann zur Zerstörung des Enzyms 1 Minute auf, kühlt auf Zimmertemperatur und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf. In aliquoten Teilen werden dann die reduzierenden Zucker, Glucose und Maltose nach Elsie May Widdowson¹⁾ bestimmt, aus den erhaltenen Werten wird die Stärke bestimmt.

Eine neue Jodmethode zur Stärkebestimmung empfehlen die gleichen Verfasser²⁾. Für die handelsüblichen Mehle wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 3 g Mehl werden 3 Stunden bei 120° im Vakuum getrocknet und darauf mit etwa 300 ccm 0,7%iger Kaliumhydroxydlösung bei 90° im Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde gelatinisiert. Man kühlt dann auf Zimmertemperatur und füllt auf 500 ccm auf. Ein aliquoter Teil (10 ccm) des Filtrates wird unter Verwendung von Phenolphthalein gegen verdünnte Essigsäure neutralisiert, mit 1 ccm 0,1 n-Jodlösung und mit 2 ccm 10%iger Kaliumacetatlösung als koagulierendem Agens versetzt. Nach 5 Minuten langem Stehen wird der Jodstärkeniederschlag in einen Goochtiegel filtriert, mit Alkohol (200 ccm) ausgewaschen, bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Den Stärkegehalt erhält man aus der Jodstärke durch Multiplikation mit dem Faktor 0,8865.

F. v. Falkenhausen³⁾ hat als neue Reaktion zur Beurteilung des Reinheitsgrades feuchter Stärke die Peroxydasereaktion herangezogen. Das Vorhandensein von Peroxydase ist ein Beweis für die Gegenwart von Fruchtwasser oder Fasern. Man weist die Peroxydase in folgender Weise nach: Eine Messerspitze Stärke wird in 2 ccm Wasser aufgeschwemmt, dann setzt man 15 Tropfen gesättigte Benzidin- oder Tolidinlösung und Eisessig und weiterhin 2 ccm 3%iges Wasserstoff-superoxyd zu. Eine starke blaue Färbung deutet Peroxydase an. Fruchtwasser gibt eine starke Reaktion. Faserteilchen färben sich tiefblau. Die Stärke der Blaufärbung ist ein Maß für die Reinheit der Stärke.

R. Strohecker.

Mit der polarimetrischen Bestimmung von Saccharose, Invertzucker, Stärkesirup in reinen Zuckersirupen hat sich J. Bulíř⁴⁾ befaßt. Für die Bestimmung der Saccharose (s) und des Invertzuckers (i) in Abwesenheit von Stärkesirup werden folgende Formeln aufgestellt:

$$s = [(1,19 \text{ TS} + p_1)/5,03] \cdot 10$$

$$i = [(3,84 \text{ TS} - p_1)/5,03] \cdot 10$$

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift. 90, 392 (1932). — ²⁾ Analyst 59, 673 (1934). — ³⁾ Ztschrift. f. Spiritusind. 58, 3 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1787 (1935). — ⁴⁾ Chem. Listy Vědu Průmysl 28, 287 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 1786 (1935).

TS = Trockensubstanz der 10%igen Lösung

p_1 = Polarisation der 10%igen Lösung im 200 mm-Rohr bei 20°.

In Gegenwart von Stärkesirup (c) gelten folgende Gleichungen:

$$c = [(1,19 \text{ TS} + 0,014 p_1 + 0,98 p_2)/8,96] \cdot 10$$

$$i = [(7,77 \text{ TS} + 1,77 p_1 + 0,77 p_2)/8,96] \cdot 10$$

$$s = 0,196 (p_1 - p_2) \cdot 10$$

p_1 = direkte Polarisation der 10%igen Lösung

p_2 = Polarisation der 10%igen Lösung nach Inversion im 200 mm-Rohr bei 20°.

R. Strohecker.

Mit der Bestimmung der Esterzahl in alkoholischen Flüssigkeiten hat sich J. Hossack¹⁾ befaßt. Der Verfasser weist darauf hin, daß es nach seinen Versuchen bei Ausführung der Esterzahlbestimmung nicht unbedingt notwendig ist, 60 Minuten am Rückflußkühler zu kochen. Bei Verwendung von 0,1 n-Natronlauge zur Hydrolyse wurden nach 10 Minuten langem Kochen dieselben Werte wie nach 60 Minuten langem Kochen erhalten. Bei den mitgeteilten Versuchen schwankte der Alkoholgehalt der untersuchten Proben zwischen 26,84 und 61,8 Vol.-%.

R. Strohecker.

Über eine Methode zur Unterscheidung von Fleischextrakt und Hefeextrakt berichtet R. O. Blench²⁾. 10 g Substanz werden in einem Mörser mit 20 ccm 70% Aceton verrieben; die gelbe überstehende Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat in folgender Weise behandelt: 3 ccm versetzt man so lange tropfenweise mit Bromwasser, bis eine dunkle Farbe bestehen bleibt. — Ein Bromüberschuß läßt die Farbe wieder verschwinden. — Nach 5 Minuten hat sich eine dunkelrote Farbe entwickelt. Man setzt jetzt 2 ccm Chloroform zu und schüttelt. Nach Trennung der Schichten ist die Chloroformschicht rotviolett gefärbt, sofern Hefeextrakt Verwendung fand, Fleischextrakt liefert die Reaktion nicht. Auch Acetonextrakt aus Eigelb und aus fettfreiem Käse liefern die Reaktion, die vermutlich auf freiliegende Tryptophangruppen zurückzuführen ist.

R. Strohecker.

Zur Unterscheidung von Methyl- und Benzylsalicylat empfiehlt E. Alexis³⁾ das Verhalten gegenüber Muskatbutter. Während Methylsalicylat Muskatbutter nicht löst, löst das entsprechende Benzylprodukt Muskatbutter auf. Als Reagens wird das Liniment Rosen verwendet. Fügt man Methylsalicylat zu dem Liniment Rosen, so entsteht eine Trübung, während im Falle des Benzylsalicylates eine gefärbte klare Lösung vorliegt.

R. Strohecker.

Mit der Bestimmung des Extraktgehaltes der Gerste haben sich E. F. Rothenbach und F. Schultze⁴⁾ befaßt. Die Verfasser schlagen folgende Methode vor: Zunächst benötigen sie eine Malzextraktlösung von 4,4 Gew.-% vom spezifischen Gewicht 1,0174 (20°). Der hierzu verwendete Malzextrakt soll 75–80% Extrakt und eine diastatische Kraft nach Windisch-Kolbach von 900–1400 besitzen (bezogen auf 100 g

¹⁾ Analyst **60**, 170 (1935). — ²⁾ Chemistry and Industry **54**, 148 (1935). — ³⁾ Ann. falsific. **27**, 486 (1934). — ⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei **51**, 329, 338 u. 345 (1934).

wasserfreien Extrakt). Die Malzextraktlösung ist täglich frisch zu bereiten. Die abgewogene Malzextraktmenge wird in destilliertem Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Filtriert wird nicht. Zur eigentlichen Bestimmung werden 25,0 g Gerstenfeinmehl schnell in einen Maischbecher eingewogen. Man setzt dann 40 ccm Malzextraktlösung mit Pipette und allmählich 125 ccm 50° warmes destilliertes Wasser zu, indem man mit einem Maischstab gut einmaischt. Man bringt in ein Wasserbad von 50° und steigert innerhalb 25 Minuten die Temperatur von 50 auf 75°. Bei 75° hält man 5 Minuten und maischt dann auf Zimmertemperatur ab. Nachdem man den Rührer sorgfältig abgespritzt hat, bedeckt man den Maischbecher und bringt in einem vorher schon angeheizten Gerstenaufschließer auf 127° (1,5 Atü). Man hält 60 Minuten bei dieser Temperatur und kühlt dann ab. Darauf temperiert man unter Umrühren 5 Minuten auf 50°. Jetzt setzt man 60 ccm der Malzextraktlösung (4,4 Gew.-% Extrakt) zu, steigert wiederum in 25 Minuten die Temperatur von 50 auf 75°, hält dann aber 20 Minuten bei dieser Temperatur und kühlt hierauf schnell ab. Nach dem Abspritzen des Rührers bringt man den Becherinhalt auf 300,0 g. Nach dem Mischen wird filtriert. Die ersten 100 ccm Filtrat werden zurückgegeben. Hierauf wird im Filtrat der Extraktgehalt durch pyknometrische Feststellung des spezifischen Gewichtes bei 20° ermittelt, ebenso auch der Extraktgehalt der benutzten Malzextraktlösung. Die erhaltenen Werte werden auf 100 g lufttrockene Substanz und 100 g Trockensubstanz umgerechnet. Gleichzeitig ist die Eiweißkorrektur der Malzextraktlösung zu ermitteln. Das geschieht in der Weise, daß man 80,0 g Malzextrakt wie beim Hauptversuch einmaischt, nach dem ersten Maischen und Aufschließen mit 120 g Malzextrakt versetzt und in gleicher Weise wie oben beschrieben wiederum maischt und abmaischt. Der Becherinhalt wird dann auf 200 g gebracht und das ausgeschiedene Eiweiß abfiltriert. Dann wird das spezifische Gewicht der Lösung pyknometrisch bestimmt. Die vor und nach dem Ausscheiden des Eiweißes ermittelten Extraktzahlen werden durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht auf Volumprocente umgerechnet. Die Differenz zwischen beiden Werten ist die Eiweißkorrektur (etwa 0,06% Extrakt). Der Extraktgehalt der Gerste berechnet sich nach folgenden Formeln:

% Extrakt in 100 g lufttrockener Gerste =

$$\left[\frac{\left(275 + \frac{H_2O}{4} - e Ma \right) \times e Me}{100 - e Me} - (e Ma - K) \right] \cdot 4$$

% Extrakt in 100 g Gerstentrockenmasse =

$$\frac{\% \text{ Extrakt in 100 g lufttrockener Gerste}}{100 - H_2O}$$

Darin sind:

H_2O = %-Gehalt Wasser in der Gerste,

$e Ma$ = Vol.-% Extrakt der Malzextraktlösung,

$e Me$ = Gew.-% Extrakt des Mischungsextraktes (verzuckerte Gerstenstärke + zuges. Malzextrakt),

K = Vol.-% Extrakt der Eiweißkorrektur. R. Strohecker.

Untersuchung von Bier und Malz. Zur Bestimmung der Kohlensäure in Bier geben J. L. Baker und H. F. E. Hulton¹⁾ zu einem bekannten Volumen des Bieres einen Überschuß von Bariumhydroxyd. In gleicher Weise wird von Kohlensäure befreites Bier behandelt. In beiden Fällen wird der Bariumüberschuß im Filtrat mittels Oxalsäure zurücktitriert. Aus der Differenz der Werte ergibt sich der Kohlensäuregehalt.

R. H. Hopkins, H. L. Hind und F. E. Day²⁾ haben die englischen und die kontinentalen Malzanalysenmethoden miteinander verglichen und ihre Beziehungen festgestellt. Die Werte der englischen Methode können durch folgende Rechnungen in die Werte nach den Salzburger Vereinbarungen umgerechnet werden: Wassergehalt $+ 0,23\%$, Extraktgehalt $\times 0,802$, Farbe $\times 0,086$, diastatische Kraft nach Windisch-Kolbach $\times 3,5 - 16$.

F. Eckhardt³⁾ wirft die Frage auf, ob die Kongreßmethode der Malzanalyse, nach dem im Jahre 1890 in Wien abgehaltenen land- und forstwirtschaftlichen Kongreß benannt, abgeändert werden soll. Der Verfasser ist mit anderen Forschern der Ansicht, daß die Kongreßmethode kaum Werte ergibt, die mehr als $0,5\%$ über dem eigentlichen Wert liegen. Eine Änderung dieser Methode hält der Verfasser daher nicht für zweckmäßig.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. R. Strohecker.

Über den Gelatinegehalt des Papiers als Ursache des Einflusses von Ultraviolettlicht auf Papier hat H. A. Bromley⁴⁾ Untersuchungen angestellt. Bei der Einwirkung von Ultraviolettstrahlen verliert Papier seine Aufnahmefähigkeit für Tinte und Druckerschwärze unter gleichzeitiger Braunfärbung, wobei ein Feuchtigkeitsgehalt des Papiers fördernd auf diese Veränderung einwirkt. Diese Bräunung ist auf den Gelatinegehalt des Papiers zurückzuführen, da reine Cellulose unter den gleichen Bedingungen völlig unverändert bleibt. In wäßrigen bestrahlten Papierauszügen waren die Proteinreaktionen mit Tannin, Pikrinsäure, Chlorwasser, Phosphormolybdänsäure usw. weiterhin positiv, jedoch war mengenmäßig eine Verminderung eingetreten. Hydrolysierte Gelatine-derivate konnten nicht nachgewiesen werden, ebenso wurde Fehlingsche Lösung nicht reduziert.

H. Brückner.

Klebstoffe. Kurze Angaben über die Prüfung und Beurteilung von Warmleimen, die aus Haut-, Knochen-, Leder- und Mischleimen bestehen, hat E. Goebel⁵⁾ gemacht. Die qualitative Beurteilung der Leime erfolgt durch Bestimmung des Veraschungsrückstandes, der Viskosität, der Gallertfestigkeit, des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

¹⁾ Journ. Inst. Brewing **40**, 171 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1219 (1934). — ²⁾ Journ. Inst. Brewing **40**, 445 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2614 (1935). — ³⁾ Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **57**, 49, 53, 67, 71, 73, 77, 90 (1934). — ⁴⁾ Analyst **58**, 29 (1933). — ⁵⁾ Allgem. Anz. Buchbindereien **49**, 268 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1407 (1934).

Eine Methode zur Untersuchung der wichtigsten Klebstoffe unter Verwendung von Gruppenreagenzien auf ihre Bestandteile haben M. B. Jacobs und L. Jaffe¹⁾ beschrieben.

Die Klebstoffe (Gelatine, Agar-Agar usw.) werden aus den Nahrungsmitteln, Drogen und ähnlichen Substanzen zunächst entweder nach der Methode von W. Patrick²⁾ oder nach A. A. Cook und A. G. Woodman³⁾ extrahiert. Nach dem ersten Verfahren gibt man zu der Probe das halbe Volumen Wasser zu, kocht kurz auf, versetzt das Ganze mit 2 *cem* 10%iger Essigsäure und 3 Teelöffeln Kieselgur auf je 50 *cem* der Probe und filtriert. Aus dem Filtrat werden die Klebstoffe durch Zugabe von je 12 *cem* 95%igem Alkohol auf 3 *cem* Filtrat und Ansäuern der Lösung mit 5 *cem* konz. Salzsäure ausgefällt, während die Proteine in Lösung verbleiben. Der Niederschlag wird zentrifugiert, abfiltriert und mit Alkohol säurefrei gewaschen.

Die Löslichkeit der einzelnen Stoffe in Wasser ist folgende:

Tabelle I.

Stoff	%-Gehalt der Lösung	Art der Lösung
Gummi arabicum . .	1	klare Lösung.
Traganth	1	Quellung unter Bildung einer wasserhellen Gallerte, die beim Stehen klebrig wird.
Agar-Agar	0,5	löslich beim Erwärmen, nach Abkühlung gallertartige Ausscheidung.
Indischer Gummi (Karaya)	1	in Wasser nur wenig löslich, Quellung unter Bildung einer Bodenschicht.
Irischer Moosextrakt	0,5	durchscheinende viscose gelbliche Lösung.
Quittenfruchtextrakt	1	opaleszierende Lösung, nach längerem Stehen zäher Niederschlag.
Akaziensamenextrakt	1	keine Bildung einer klaren, dagegen einer opaken kolloiden Lösung, aus der sich beim Stehen Flocken ausscheiden.
Emulsionsbildner aus Hülsenfrüchten	1	nur unvollkommen löslich, Bildung einer viscosen Bodenschicht.

Die wichtigsten Reagenzien ergeben mit diesen Stoffen ferner folgende in Tabelle II zusammengestellte Reaktionen. Dabei fügt man jeweils zunächst 2—3 Tropfen Reagenslösung zu 5 *cem* Lösung und darauf erst einen Reagensüberschuß hinzu.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 210 (1931). — ²⁾ U. S. Dept. Agr. Bur. Chem. Bull. **116**, 26 (1914). — ³⁾ Journ. Ing. Eng. Chem. **10**, 539 (1918); vergl. diese Ztschrift. **73**, 317 (1928).

Tabelle II.

	Material	Millons Reagens	Neutrales Bleiacetat 20%ige Lösung	Basisches Bleiacetat	10%ige Kalilauge	5%ige Ferrichlorid- lösung
1	Gummi arabicum	Weißer, opaker Nieder- schlag, im Überschuß löslich.	Kein Niederschlag	Weißer, käsiger Niederschl., unlöslich im Überschuß.	Schwache gelbliche Färbung	Im Überschuß löslicher Niederschlag
2	Traganth	Voluminöser dunkel scheinender Niederschlag	Voluminöser Niederschlag	Voluminöser gelartiger Niederschlag	Hellgelber zäher Niederschlag	Gela- tinierung
3	Agar-Agar	Gela- tinierung	Ausflockung eines Gels	Voluminöser Niederschlag	Klare Lösung	Gela- tinierung, beim Erwärmen Niederschlag
4	Karaya	Weißer käsiger Niederschlag	Negativ	Zäher, schnell sich absetzender Niederschlag	Negativ	Beim Erhitzen koagu- lierender Niederschlag
5	Irischer Moosextrakt	Gela- tinierung	Ausflockung	Voluminöse Ausflockung	Gela- tinierung	Voluminöser zäher Niederschlag
6	Quitten- frucht- extrakt	Voluminöser gelblicher Niederschlag	Voluminöser gelblicher Niederschlag	Voluminöser gelblicher Niederschlag	Zäher Niederschlag	Zäher Niederschlag
7	Akazien- samen- extrakt	Gela- tinierung	Voluminöser Niederschlag	Gela- tinierung	Geringe Ausflockung	Zäher Niederschlag
8	Emulsions- bildner aus Hülsen- früchten	Zäher, sich ab- setzender Niederschlag	Geringe opales- cierende Ausflockung	Opales- cierende Ausflockung	Klare Lösung	Niederschlag

Auf die Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Reinigungsmasse bei der trockenen Gasreinigung hat kürzlich E. J. Murphy¹⁾ hingewiesen. Das Schwefelwasserstoff-Aufnahmevermögen einer Reinigungsmasse steigt vom sauren Gebiet bis zum p_H -Wert 8,0 langsam um etwa 20% an, um bei stärkerer Alkalität der Masse dann wieder

¹⁾ Gas Age-Record 75, 541 (1935).

Tabelle II (Schluß).

Alkohol-niederschlag	4%ige Borax-lösung	Schiffssches Reagens	Schweitzers Reagens	Jod-lösung	10%ige Tannin-lösung	Konz. Schwefel-säure
Feinkörnige Ausflockung	Negativ	Negativ	Negativ	Blau	Negativ	Negativ
Koagulation	Negativ	Negativ	Beim Erhitzen zäher Niederschlag	Negativ	Negativ	Beim Erhitzen zäher Niederschlag
Klebriger Niederschlag	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ	Klare Lösung
Feiner faserförmiger Niederschlag	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ	Niederschlag	Niederschlag
Koagulation in einem durchscheinenden Gel	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ
Koagulation	Negativ	Zäher Niederschlag	Beim Erhitzen zäher Niederschlag	Negativ	Niederschlag	Zäher Niederschlag
Zäher klumpenförmiger opaker Niederschlag	Gelatiniierung	Negativ	Negativ	Negativ	Niederschlag	Niederschlag
Feine Ausflockung	Negativ	Negativ	Klare Lösung	Blau	Niederschlag	Niederschlag

H. Brückner.

schnell abzufallen. Es ist daher notwendig, die Reaktion der Masse während des Betriebes laufend nachzuprüfen. Zu diesem Zweck werden 50 ccm des Abtropfwassers aus dem Kasten entnommen und filtriert, ihr p_H -Wert potentiometrisch oder mittels Indikatoren bestimmt. Wenn der p_H -Wert unter 7 absinkt, müssen dem Rohgas 12–18 g Ammoniak/100 ccm zugegeben werden, bis dieser Wert wieder erreicht ist.

Mit der Einhaltung der Alkalität der Masse ist gleichzeitig eine vollständige Absorption des in dem Gase enthaltenen Cyanwasserstoff unter Bildung von Ferrocyaniden verbunden.

H. Brückner.

Bei der Untersuchung einer ägyptischen Plastik stellte A. P. Laurie¹⁾ fest, daß die Reste der Substanz, mit der ein Goldblatt auf eine Unterlage aufgeklebt war, an anorganischen Bestandteilen nur noch Stickstoff und Schwefel enthielten. Als Klebmasse muß somit Hühnereiweiß verwendet worden sein. Der Nachweis des Stickstoffs erfolgte als Ammoniak durch Glühen mit Natronkalk, der des Schwefels mittels der Heparprobe. Phosphate konnten nicht festgestellt werden.

H. Brückner.

Brennstoffe. Einen neuen Schwelapparat, insbesondere für die thermische Zersetzung stark blähender oder schäumender Stoffe, wie z. B. von Pflanzenextrakten, Zellpech und anderen, hat A. Noll²⁾ ausgearbeitet. Das wesentlichste Merkmal der Anordnung ist, wie die Abb. 49 zeigt, die Unterteilung des Schwelraumes mittels einer perforierten Platte *p* in eine Kokskammer *k* und eine Gaskammer *g*, wodurch ein Übertreten der schaumähnlich geblähten Produkte in die Vorlage vermieden wird. Der gesamte Schwelraum besteht aus einem

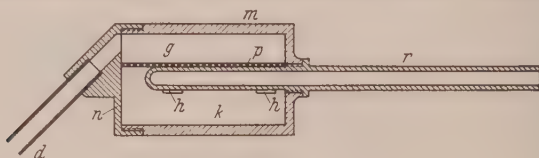


Abb. 49.

liegend angeordneten cylindrischen Mantel *m*, der an einem Ende durch ein zur Aufnahme eines Thermometers und gleichzeitig zum Einspannen des Gerätes in eine Stativklammer geeignetes Rohrstück *r* sowie an seiner anderen Stirnfläche durch einen in ein Kühlrohr *d* übergehenden nasenförmigen Ansatz *n* mittels eines Gewindeverschlusses abgedichtet ist. Die Heizung erfolgt mittels eines einfachen Heizzubrenners mit einem gelochten gabelförmigen Mundstück, wobei die Höchsttemperatur von 500° binnen 30 Minuten erreicht wird. Nach Abschluß des Versuchs wird der Brenner an eine Druckluftleitung angeschlossen und der Schwelcylinder binnen wenigen Minuten kalt geblasen. Die Einwage beträgt 25 g. Versuchsergebnisse werden in der Originalarbeit leider nicht mitgeteilt.

Im Rahmen eines Überblickes über die wichtigsten Methoden zur Betriebsüberwachung auf Gaswerken hat L. B. Chapman³⁾ auf folgende neue Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen aufmerksam gemacht.

Man mischt 1 g der feingepulverten Brennstoffprobe mit Aluminiumgrüß und Bariumsuperoxyd im Gewichtsverhältnis 1:0,8:6, preßt darauf das Ganze zu einem Brikkett und erhitzt dieses in einem Quarz-

¹⁾ Analyst **58**, 468 (1933). — ²⁾ Papierfabrikant **32**, 369 (1934). — The Gas Times **1**, 22 (1934).

tiegel mit aufgelegtem Deckel, wobei der gesamte Schwefelgehalt des Brennstoffes in Bariumsulfid übergeht. Nun läßt man den Tiegel erkalten, übergießt ihn in einem mit Gaszuleitungsrohr und Gasabführungsrohr versehenen Kolben mit verd. Schwefelsäure und leitet den freiwerdenden Schwefelwasserstoff durch Cadmiumacetatlösung (Herstellung durch Auflösen von 35 g Cadmiumacetat in 30 ccm konz. Ammoniak, Zugeben von 120 ccm Eisessig und Verdünnen der Lösung auf 2 l; für die Bestimmung werden 20 ccm der Lösung mit 80 ccm Wasser verdünnt). Das gebildete Cadmiumsulfid wird abfiltriert, in 0,794%iger überschüssiger Jodlösung gelöst und der Überschuß der letzteren mit einer 1,553%igen Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ccm dieser Jodlösung entspricht 0,001 g Schwefel.

Ein neues Gerät zur Messung der Brenneigenschaften von Gasen, den sogenannten „Prüfbrenner“¹⁾, haben kürzlich E. Czako und E. Schaack²⁾ entwickelt und beschrieben.

Während früher die Eigenschaftsprüfung der Brenngase im wesentlichen nach leuchttechnischen Gesichtspunkten erfolgte, wird jetzt infolge der vermehrten Verwendung des Stadtgases als Heizgas und der Entwicklung des Gasglühlichtes, bei dem die Eigenleuchtfähigkeit des Gases keine Bedeutung mehr besitzt, dessen Prüfung nach seiner brenntechnischen Bewertung vorgenommen. Die brenntechnischen Eigenschaften eines Gases sind von dessen Brennwärme, Dichte, dem Luftbedarf und Abgasvolumen und vor allem von den Zündeigenschaften abhängig. Während der Gasprüfer von Ott nur Angaben von werkgebundener Vergleichbarkeit liefert, werden mit dem neuen Prüfbrenner allgemeine vergleichbare Zahlenwerte erhalten; wesentlich ist, daß diese von der Gesamtheit der die brenntechnischen Eigenschaften eines Gases bestimmenden Faktoren abhängig sind. Der Prüfbrenner eignet sich daher vor allem zur Bestimmung der Gleichförmigkeit eines Brenngases.

Der schematische Bau ist aus der Abb. 50 (S. 460) ersichtlich. Das bei 1 eintretende Gas wird in dem Filter 2 von etwa noch vorhandenen Verunreinigungen befreit und im Regler 3 auf einen Prüfdruck von 40 mm WS eingestellt, dessen Konstanz am Manometer 4 beobachtet werden kann. Das Gas strömt darauf aus der Düse 6 nach dem Brennerrohr 9 und saugt dabei aus dem Mischkegel 5 Erstluft an, deren Menge durch das Ventil 7 durch Drehen des Kordelgriffes 8 geregelt werden kann. Die Länge des Brennerrohres 9 bewirkt eine laminare Strömung des Gasluftgemisches, das an der Brennermündung unter Zutritt kurz unterhalb einströmender Zweitluft unter Bildung einer Bunsenflamme abbrennt und durch den laminartigen Aufbau 10 gegen die Einwirkung von Zugluft geschützt ist. Die Flamme selbst ist von einem Glasschirm umgeben, auf dem in bestimmter Entfernung von der Brennmündung eine Ringmarke 11 eingätzt ist.

Wenn zu Beginn der Messung das Gas mit leuchtender Flamme abbrennt, öffnet man durch langsames Drehen des Griffes 8 mehr und mehr

¹⁾ Die Herstellung des Prüfbrenners erfolgt durch die Pollux G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh. — ²⁾ Gas- u. Wasserfach 77, 587 (1934).

die Erstluftzufuhr, bis die Spitze des Innenkegels der Bunsenflamme genau mit der Ringmarke abschneidet. Die Einstellung wird dadurch erleichtert, daß das Flammenbild durch Spiegelwirkung in Augenhöhe projiziert und durch eine Linse 12 vergrößert wird. Die Beobachtung der Flamme erfolgt durch den Tubus 13. Über einen Druckknopf 14 kann zugleich die 100teilige Skalenscheibe 15 erleuchtet und das Maß der

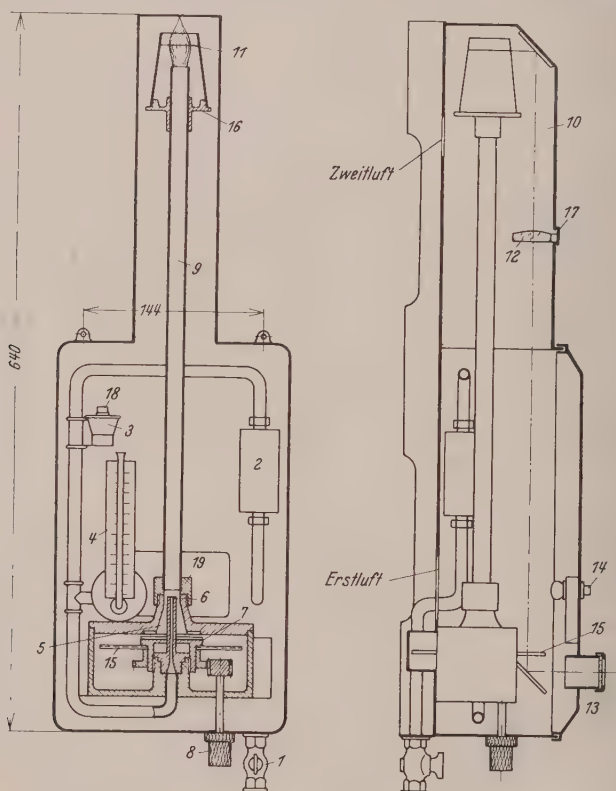


Abb. 50.

Öffnung des Erstluftventils an der Skalenteilung gleichzeitig durch den Tubus 13 parallaxenfrei auf $\frac{1}{10}$ Einheit genau abgelesen werden. Durch Zurückdrehen von 8 und erneutes Einstellen der Kegelhöhe auf der Ringmarke läßt sich die Bestimmung kurz hintereinander wiederholen. Das ständige Brennen der Flamme in der Höhe der Meßlage bietet dabei Gewähr für die Beibehaltung eines thermischen Beharrungszustandes. Bei der Aufstellung und Wartung des Prüfbrenners ist für eine gute Be- und Entlüftung Sorge zu tragen, da eine Anreicherung von Verbrennungskohlensäure in der Raumluft das Meßergebnis sofort verfälscht.

Die Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittelwert betragen unter Verwendung verschiedener Prüfbrenner bei einem geübten Beobachter im Höchstfall $\pm 0,2$ Einheiten, die Abweichungen der Einzelwerte des gleichen Gerätes vom Gesamtmittel bei einem geübten, bezw. ungeübten Beobachter max. $\pm 0,2$ und $\pm 0,4$ Einheiten. H. Brückner.

Die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen führt infolge Bildung großer Mengen verdauungshemmender Peptone bei 2 g Einwage nach den üblichen Vorschriften zu fehlerhaften Ergebnissen. H. Wewers¹⁾ empfiehlt deshalb die Einwage auf 1 g herabzusetzen und die Menge der sonstigen Zusätze beizubehalten.

R. Strohecker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Über Farbreaktionen verschiedener pharmazeutischer Präparate hat L. Ekkert²⁾ mehrere Arbeiten veröffentlicht. So zeigen Antifebrin und Phenacetin verschiedene Unterschiede. Gibt man zu 0,01 g Antifebrin 1 ccm konz. Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit bei vorsichtigem Erhitzen hellbraun und erscheint nach dem Abkühlen im Quarzlampenlicht hellgrün. Die Flüssigkeit bleibt beim Verdünnen mit 2 ccm Wasser unverändert. Alkalisiert man die eine Hälfte mit 5 n-Lauge und die andere mit Ammoniak, so wird die erstere hellgelblich und erscheint im Quarzlampenlicht hellblau, während die ammoniakalische Hälfte pfirsichblütenfarbig gefärbt wird und im Quarzlampenlicht hellrosenfarbig leuchtet. Behandelt man 0,01 g Phenacetin in derselben Weise, so wird die saure Lösung brombeerrot und im Quarzlampenlicht dunkelgrün: mit 2 ccm Wasser verdünnt — braunstichigrot und im Quarzlicht bräunlich-olivgrün. Die laugealkalische Lösung ist bräunlichrosa bis pfirsichblütenfarbig, und im Quarzlicht milchigblau. Ebenso verhält sich auch die ammoniakalische Lösung.

Behandelt man eine Mischung von 0,01 g Antifebrin und 0,01 g Resorcin in obiger Weise mit 1 ccm konz. Schwefelsäure, so wird sie über Gelb und Braun, später Grünbraun bis Dunkelgrün und erscheint nach dem Abkühlen ebenso im Quarzlicht. Die wie oben verdünnte und mit Lauge alkalisierte Flüssigkeitshälfte erscheint braun mit grüner Fluoreszenz, im Quarzlampenlicht hellgrün und die mit Ammoniak alkalisierte Hälfte rosa mit ebenfalls grüner Fluoreszenz und hellgrün im Quarzlampenlicht. Wird dieselbe Mischung mit Phenacetin anstatt mit Antifebrin wie oben behandelt, so geht die Färbung über Gelb in Rubinrot über. Im Quarzlampenlicht ist sie ebenfalls hellgrün. Nach der Verdünnung und Alkalisierung mit Lauge wird sie schön rosenrot und im Quarzlampenlicht milchig und blau. Mit Ammoniak alkalisiert ist sie ebenfalls rosenrot und im Quarzlampenlicht rosastichigblau.

Für Antipyrin hat L. Ekkert³⁾ die von F. A. Steensma⁴⁾

¹⁾ Angew. Chem. 47, 822 (1934). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 71, 179 (1930).

³⁾ Pharm. Zentralhalle 71, 180 (1930). — ⁴⁾ Pharm. Zentralhalle 48, 882 (1907); vergl. diese Ztschrift. 48, 78 (1909).

angegebene Reaktion mit p-Dimethylamidobenzaldehyd (1 g in 5 ccm 25%iger Salzsäure und absolutem Alkohol zu 100 gelöst) dahin abgeändert, daß er 1 g des Reagens in 10 ccm konz. Schwefelsäure löst und davon 10 Tropfen zu 0,01 g Antipyrin im Reagensglas zusetzt und erwärmt, wobei die Flüssigkeit safrangelb oder safranrot wird. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 5 ccm Wasser bildet sich ein orangeroter Niederschlag, der sich durch Chloroform mit rosenroter Farbe ausschütteln läßt. Nach Zugabe von 1–2 Tropfen 30%iger Perchlorsäure wird sowohl die Flüssigkeit als auch das Chloroform zinnober- bis scharlachrot. Diese Färbung verschwindet bei Zugabe von Ammoniak, tritt aber beim Ansäuern wieder auf. Die Reaktion ist sehr empfindlich, denn sie tritt noch deutlich mit weniger als 0,1 mg Antipyrin ein. Das Reagens allein färbt sich beim Erwärmen wohl auch rot, wird aber nach dem Verdünnen mit Perchlorsäure bräunlich.

Dieses Reagens¹⁾ (die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure) gibt auch mit verschiedenen Alkaloiden Färbungen, wenn man 0,01–0,2 g des Alkaloids in ein Porzellanschälchen gibt, 10 Tropfen des Reagens hinzufügt und leicht erwärmt. Diese Färbungen, die sich in verschiedenen Nuancen von Braun und Rötlichbraun bewegen und nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 5–10 Tropfen Wasser verschiedene Rotfärbungen ergeben, können aber wohl schwerlich als Unterscheidungsmerkmale gelten. Geprüft wurden: schwefelsaures Atropin, bromwasserstoffsäures Scopolamin, reines Hyoscyamin, bromwasserstoffsäures Hyoscin, ebenso reines und bromwasserstoffsäures Homatropin, sowie Novatropin und Chinoin. Dagegen hat Ekkert²⁾ bessere Erfolge bei Morphin und dessen Abkömmlingen erzielt, die schon ohne Erwärmung mit dem Reagens blutrote Färbungen ergaben. Die Färbungen variierten bei einigen der Morphinabkömmlinge von Blutrot bis Schokoladenbraun. Es traten auch Veränderungen bei Verdünnungen mit Wasser auf, doch lassen sich nach den genannten Färbungen keine Unterschiede zwischen Morphin, Kodein und Heroin erkennen. Das Reagens kann sonach für diese Alkaloide hauptsächlich als Gruppenreagens betrachtet werden.

Zur Unterscheidung von Sulfonal und Trional gibt L. Ekkert³⁾ folgende Farbreaktion an: Man erhitzt eine Mischung von 0,01–0,02 g der Substanz und ebensoviel Resorcin mit 0,3 ccm konz. Schwefelsäure vorsichtig im Reagensglas, wodurch bei Sulfonal die Flüssigkeit über Rosa, Rot und Rotbraun zuletzt Grün wird. Diese grüne, abgekühlte Lösung verdünnt man mit 5 ccm Wasser und alkalisiert mit Ammoniak, wobei sie eine rosenrote Färbung annimmt. Trional dagegen färbt sich zuerst rosenfarbig, bald zwiebelrot, dann dunkelviolettblau und zum Schluß blaubraun. Die verdünnte und ammoniakalisch gemachte Lösung nimmt eine braungelbe oder rötlichbraune Färbung an.

Über einige Reaktionen des Anästhesins berichtet L. Ekkert⁴⁾. Die vom D. A. B. 6 vorgeschriebene Reaktion mit β -Naphthol fällt nach

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 71, 180 (1930). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 71, 550 (1930). — ³⁾ Pharm. Zentralhalle 71, 550 (1930). — ⁴⁾ Pharm. Zentralhalle 71, 677 (1930) und 73, 226 (1932).

seinen Versuchen noch intensiver aus, wenn man α -Naphthol verwendet. Ekkert hat für diese Reaktion eine Empfindlichkeitsgrenze von 1:100000 gefunden. Auch die Indophenolreaktion ist zum Nachweis des Anästhesins geeignet. Versetzt man eine Lösung von 0,01 g Anästhesin in 2 ccm Wasser mit einigen Tropfen Chlorkalklösung, so entsteht ein ziegelroter Niederschlag. Auf Zusatz von 1 Tropfen Carbolsäure wird die Flüssigkeit grün und nach Zugabe von Ammoniak blau. Bei Verwendung von 1 ccm einer 5%igen wäßrigen Chloraminlösung erhält man in salzsaurer Lösung einen orangegelben Niederschlag. Nach Zugabe von Carbolsäure und Ammoniak wird die Flüssigkeit zuerst braun, später grün und zuletzt blaugrün. Beim Ausschütteln mit Äther oder Chloroform färben sich diese ferriacetatrot, während die wäßrige Flüssigkeit schön blau wird. Wird eine salzsaurer Anästhesinlösung mit 2–3 ccm Chlorwasser versetzt, so entsteht vorübergehend ein weißer Niederschlag, der sich beim Schütteln orange- bis ziegelrot färbt und beim Ausschütteln mit Äther oder Chloroform von diesen aufgenommen wird.

Zu den Reaktionen des Arecolins fügt L. Ekkert¹⁾ eine weitere hinzu. Erhitzt man die Substanz mit 3–5 Tropfen konz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und 1 ccm n-Salzsäure auf dem Wasserbad, so wird die anfangs gelbe Lösung farblos und hinterläßt beim Eintrocknen einen blaßgelben Rückstand. Löst man denselben in 3 Tropfen Wasser und gibt 0,01 g Resorcin und 0,3–0,5 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, so tritt sofort eine rotviolette oder blauviolette Färbung auf, die allmählich rosastichigrot wird und unter der Quarzlampe beim Schwenken leuchtend citronengelb oder eigelb erscheint. Mit Ammoniak übersättigt, färbt sich die Lösung blauviolett.

Eine Unterscheidung des Adalins und Bromurals läßt sich nach L. Ekkert²⁾ mit α - und β -Naphthol derart ausführen, daß man eine Mischung von 0,01–0,02 g Adalin mit ebensoviel α -Naphthol, 0,2 ccm Weingeist und dann mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei eine hellrosa und später zwiebel- bis violettrote Färbung auftritt, die im Quarzlampenlicht gelblichgrün erscheint. Mit β -Naphthol wird die Flüssigkeit erst grün, dann blaugrün und erscheint im Quarzlicht leuchtend blau. Bromural gibt, ebenso mit α -Naphthol, Weingeist und Schwefelsäure behandelt, eine rosensfarbige Färbung, die beim Erwärmen nach Gelb und Gelbbraun umschlägt, und mit β -Naphthol Grünfärbung.

Über die Reaktion einiger Phenole mit Antimonpentachlorid in einer Lösung in Chloroform stellte L. Ekkert³⁾ ebenfalls Versuche an, zu denen er eine Lösung von 5 ccm Antimonpentachlorid in 100 ccm Chloroform benutzte. Die Versuche wurden mit Phenol, o-, m- und p-Kresol, Thymol, Carvacrol, Guajacol, Kreosotum fagi, Kreosotal und noch andern, die Phenolgruppe enthaltenden Substanzen ausgeführt. Bei allen Versuchen traten Rotfärbungen in den verschiedensten Nüancen auf, nur Guajacol gab zuerst braune, dann nach Grün und Blau sich verfärbende Farbtöne. Pyrocatechin färbte sich sofort blau und Kalium sulfogujacolicum sowie Phloroglucin zeigten überhaupt keine Färbungen.

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 73, 227 (1932). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 73, 369 (1932). — ³⁾ Pharm. Zentralhalle 75, 49 (1934).

In einer weiteren Arbeit¹⁾ wurden auch die Farbreaktionen zwischen Phenolen und Arsenschwefelsäure studiert, wobei gleichfalls meistens rote oder rotbraune Färbungen erhalten wurden.

Selenige Säure Schwefelsäure, Sulfanilsäure und weingeistige Kalio- oder Natronlauge verhalten sich nach den Versuchen Ekkerts²⁾ verschieden gegen Suprarenin und Ephedrin. Gibt man zu 2 Tropfen Suprareninlösung etwa 0,01 g selenige Säure und 5 Tropfen Schwefelsäure, so färbt sich die Mischung beim Erhitzen rasch rot, während Ephedrin dabei zuerst eine braune, dann eine olivgrüne und nur zuletzt eine rote Färbung gibt.

Vermischt man 4 ccm kalter Sulfanilsäurelösung (0,1 g Sulfanilsäure, 5 g 5 n-Salzsäure und 15 g Wasser) mit 1 ccm 0,7%iger Natriumnitritlösung, alkalisiert und setzt 4–5 Tropfen Suprareninlösung zu, so tritt in der Kälte eine tiefrosenrote Färbung auf, während dieselbe bei Ephedrin erst nach dem Erwärmen auftritt.

5 Tropfen Suprareninlösung geben mit 5 Tropfen 10%iger alkoholischer Lauge eine rasch verschwindende Rotfärbung und nach dem Eintrocknen verbleibt ein hellgrauer, grünstichiger Rückstand. Ephedrin dagegen bleibt farblos und hinterläßt einen orange-bichromatrotten Trockenrückstand.

Eine Reaktion auf Betain gründet L. Ekkert³⁾ darauf, daß dasselbe mit heißer Lauge zu Trimethylamin und Glykolsäure gespalten wird und die letztere durch Schwefelsäure wieder in Ameisensäure und Formaldehyd. Erhält man eine Mischung von 0,1 g salzsaurem Betain und 2 ccm n-Kalilauge in einer Porzellanschale im Sieden bis etwa 0,2 bis 0,3 ccm zurückbleiben, kühlt dann ab und säuert mit 5 Tropfen n-Schwefelsäure an, so gibt dieselbe nach erneuter Abkühlung und weiterer Zugabe von 3 ccm konz. Schwefelsäure beim Aufstreuen von guajacolsulfosaurem Kalium auf die warme Flüssigkeit beim Erhitzen eine violette, bei Verwendung von Kodein eine violettblaue und bei Anwendung von Resorcin eine hellrosa Färbung.

Eine Farbreaktion von Menthol, Eucalyptol und Thymol gibt O. Carletti⁴⁾ an. Dazu löst man 1 g der Substanz in einer Porzellanschale in 1 ccm konz. Schwefelsäure, setzt 1 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Vanillin oder Piperonal in 100 ccm konz. Schwefelsäure zu, schwenkt um und verdünnt mit 1 ccm Wasser oder Alkohol. Menthol und Eucalyptol färben dabei veilchenblau, wobei die Mentholfärbung rotstichiger ist, Thymol färbt rot. In alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung: Man versetzt 1 ccm derselben mit 1 Tropfen einer 1%igen Lösung von Vanillin oder Piperonal, setzt 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um. Die sich zuerst gelb färbende Flüssigkeit gibt in allen drei Fällen ein sehr beständiges Veilchenblau. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird von Carletti auf 0,00005 g angegeben. W. Dehio.

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 75, 50 (1934). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 75, 208 (1934). — ³⁾ Pharm. Zentralhalle 75, 209 (1934). — ⁴⁾ Boll. Chim. Farm. 71, 139 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 2871 (1932).

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

103. BAND

NAMEN- UND SACHVERZEICHNIS



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1936

Z. anal.
Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Namen- und Sachverzeichnis

zum 103. Band.

Namenverzeichnis.

- Abildgaard, J. siehe Schou, S. A.
Acree, S. F. siehe Burton, J. O.
Agde, G. und Vetter, K. E. Laboratoriumsapparaturen für Reaktionen zwischen Bodenkörpern, Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen 275.
Alessandrini, Ester M. Bestimmung von Isopropylalkohol in alkoholischen Getränken 302.
Alexandroff, T. und Stamm, L. Nachweis von 2, 4, 1-Dinitronaphthol in technischem α -Nitronaphthalin 28.
Alexis, E. Unterscheidung von Methyl- und Benzylsalicylat 452.
Allen, A. O. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasumsetzungen 123.
Almasy, F. siehe Mohler, H.
Alten, F. und Weiland, H. Colorimetrische Bestimmung von Nitrat in Böden und Pflanzen 318.
Alten, F., Weiland, H. und Hille, E. Colorimetrisch-titrimetrische Bestimmung des Stickstoffs in Genußmitteln 306.
Alten, F., Weiland, H. und Loofmann, H. Colorimetrische und nephelometrische Bestimmung der Phosphorsäure 58.
Ammer, G. Bestimmung der Phosphate im Kesselhaus 134. — Bestimmung der Härte in härtearmen Wässern 136. — Schnellbestimmung der Kieselsäure im Kesselspeisewasser bei Anwesenheit von Phosphat 136.
Ammer, G. und Schmitz, H. Farb-reaktion auf Calcium, Strontium und Barium in Wässern 133. — Volumetrische Bestimmung von Sulfat in Wasser und ihre Anwendung bei Gegenwart von Phosphat 135.
Anding jun., C. E., Zieber, B. und Malisoff, W. M. Bestimmung geringer Mengen Nitrobenzol in Mineralölen 71.
d'Anglada, J. S. siehe Guzmán, J.
Arakawa, S. siehe Itano, A.
Armstrong, D. und Drakeley, T. J. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Rohkautschuk 234.
Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J. Eignung des Elektrodenpaares: Platin-Nickel bei Oxydationsreaktionen 199.
Atkins, W. R. G. Colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure mit Pikrinsäure 7.
Babko, A. K. Der Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf Oxydations- und Reduktionsreaktionen 98. — Die Löslichkeit von Niederschlägen in Säuren 190.
Babsky, M. Schnellbestimmung der Oxyde im flüssigen Stahl 132.
v. Baeyer, A. und Villiger, V. Bestimmung von Methylalkohol 59.
Bagchi, K. N. siehe Bose, A. C.
Baker, G. L. Bestimmung der Gelierkraft von Fruchtsaftauszügen 150.
Baker, J. L. und Hulton, H. F. E. Bestimmung der Kohlensäure in Bier 454.
Balandin, A. A. Verwendung einer Bürette für katalytische Reaktionen zwischen regelbaren Flüssigkeits- und Gasmengen 276.
Balavoine, P. Lecithinrückgang der Eiernudeln 232.
Ball, T. R., Schmidt, W. B. und Bergstresser, K. S. Antimon-elektrode für Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 290.
Banchetti, A. Grundlagen für kryoskopische Bestimmungen unter Mischung der Lösung mit festem Lösungsmittel (Eis) 40.

- Barbade, P. Bestimmung der Backfähigkeit des Getreides im Laboratorium 223.
- Bardenheuer, P. und Schneider, J. Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren 128.
- Barr, G. Eichung von Viscosimetern 284.
- Barsch, H. Heber zum Abhebern von Niederschläge, Staub und Schmutzteile enthaltenden Flüssigkeiten 278. — Glasfiltertiegel mit umgebogenem Rand 278.
- Bassett jun., H. Reduktion von Chromsäure zu Chromsalz durch schweflige Säure 342.
- Bassett, L. G. und Stumpf, L. F. Bestimmung des Zinns in Lagermetallen 217.
- Baudisch, O. und Hoschek, Baron A. Studium der Autoxydation von Indolen im Tageslicht 338.
- Baumberger, J. P. Vierteiliges Gerät zur Untersuchung des Redoxpotentials in biologischen Systemen 364.
- Baumgarten, P., Merländer, R. und Olshausen, J. Kondensation des Natriumenolats des Glutaconaldehyds mit Pyrazolon zu einem blaugrünen Farbstoff 337.
- Beard, L. C., Shipp, V. L. und Spelshouse, W. E. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Kaurikopal-Butanolwertes für Farben- und Lacklösungsmittel 157.
- Beckert, J. siehe Höltje, R.
- Beling, R. W. Untersuchungen über das Reaktionsgleichgewicht beim Kationenaustausch von Permutiten 315.
- Bemmann, R. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Bencker, F. siehe Riesenfeld, E. H.
- Benedict, St. R. Reinigung der Pikrinsäure durch Umkrystallisieren 7.
- Benz, H. siehe Mohler, H.
- Berg. Rührgerät für Enghalsflaschen 280.
- Bergell und Stiepel, C. Direkte Bestimmung der Kalkseifen in Fetten 311.
- Bergstresser, K. S. siehe Ball, T. R.
- Bergström, H. Flüchtigkeit von Furfurol im Dampfstrom 63.
- Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik. III. Band. 119.
- Berliner, E. Bestimmung der voraussichtlichen Backfähigkeit eines Weizenmehles durch analytische Methoden ohne Backversuch 223. — Nachweis von Weizenmehl in Roggenmehl 226.
- Better, E. J. und Szimkin, J. Nachweis von Fischölen 384.
- de Beus, J. siehe Reith, J. F.
- Bierhalter, W. Prüfmethode von Straßenbelagproben und deren Auswertung 75.
- Biffen, F. M. Verwendung von Trichlorbenzol zur Analyse von Graphit enthaltenden Schmiermitteln 74.
- Binowa, E. S. siehe Raigorodskaja, R. L.
- Birulja, A. Systematischer Gang zum Nachweis der Anionen 365.
- Bjerrum, N. Dissoziationskonstante mehrbasischer Säuren und Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen 193.
- Blacher, G. S. und Tschepelewetzki, M. L. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten aus flottierten Apatiten 317.
- Blench, R. O. Unterscheidung von Fleischextrakt und Hefeextrakt 452.
- Bleyer, B., Schwaibold, J. und Harder, B. Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 258.
- Borasio und De Rege. Apparat zur Qualitätsbestimmung der Mehle (Pneumodynamometer) 225.
- Bordeianu, C. V. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure insbesondere in phosphathaltigem Futter 58.
- Borissowa, S. S. siehe Wladimirow, L. W.
- Bose, A. C. und Bagchi, K. N. Bestimmung von Jod neben Bromiden 209.
- Boullé, A. Untersuchungen über das Vorhandensein von Umwandlungspunkten bei wasserfreien Natriummetaphosphaten 360.
- Boxler, R. Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten mit der Schlierenprobe 360.
- Boy, C. Bestimmung des Gesamtzinkgehaltes von zinn-antimon-kupferhaltigen Rückständen 218.

- Bradfield, A. E. Kolonne für die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck 40.
- Bradley, Th. F. Bestimmung und Identifizierung synthetischer Harze 154.
- Brecht-Bergen, N. siehe Schleicher, A.
- v. Brehmer, W. Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration im strömenden Blut 291.
- Breitwieser, K. siehe Strohecker, R.
- Briscoe, H. V. A. und Lowe, A. R. Herstellung von kleinen Glasbechern aus gesintertem Glas 279.
- Britton, H. T. S. und Robinson, R. A. Feststellung der Konstitution der Silbervanadate durch elektrometrische Titration von Natriumvanadaten verschiedener Zusammensetzung mit Silbernitrat 423.
- Bromley, H. A. Untersuchungen über den Gelatinegehalt des Papiers als Ursache des Einflusses von Ultraviolettlicht auf Papier 454.
- Brower, T. E. siehe Larsen, B. M.
- Brownson, H. W. und van Someren, E. H. S. Spektroskopische Bestimmung von Blei in Legierungen 313.
- Brüggemann, W. Bestimmung von Kupfer mit Kaliumcyanid 221.
- Bruner, L. und Zawadzki, J. Löslichkeit von Sulfiden 190.
- Bruns, H. Chlorbindungsvermögen von Trinkwasser 138.
- Budkewitsch, A. A. siehe Tananaeff, N. A.
- Büll, R. und Zwecker, O. Messung der Dielektrizitätskonstante im Betrieb und Laboratorium mit dem Dielektrimeter 123.
- Büttgenbach, E. Abfüllgerät für Laboratoriumszwecke 276.
- Buitschkoff, M. K. siehe Tananaeff, N. A.
- Bukina, W. W. siehe Makarow, S. S.
- Bulř, J. Polarimetrische Bestimmung von Saccharose, Invertzucker und Stärkesirup in reinen Zuckersirupen 451.
- Buogo, G. Bestimmung der Citronensäure in der Milch 68. — Colorimetrische Bestimmung von Lecithinphosphorsäure in Eierteigwaren 233.
- Burton, J. O., Matheson, H. und Acree, S. F. Anwendbarkeit von Glaselektroden sowie von anderen Elektroden zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration sehr verdünnter Pufferlösungen sowie von destilliertem Wasser 288.
- Bury, C. R. Eichung von Ostwald-Viscosimetern 284.
- Bycichin, A. Nachweis der Peroxydase in saurer oder mit Konservierungsmitteln versetzter Milch 229.
- Caldwell, M. L. siehe Spence, D.
- Calfee, R. K. siehe McHargue, J. S.
- Calingaert, G. siehe Dykstra, F. J.
- Callaway jun., J. und Reznick, S. Bestimmung von kleinen Mengen Benzylalkohol 60.
- Cantieni, R. Quantitative Photoanalyse des Pyridins 336. — Abspaltung von Kohlenoxyd bei UV-Bestrahlung wäßriger Fructoselösungen 336. — Über Photopyridinbildung 336.
- Carletti, O. Farbreaktion von Menthol, Eucalyptol und Thymol 464.
- Castiglioni, A. Unterscheidung von Kakaopreßbutter und Kakaoextraktionsbutter 383.
- Castro, R. J. siehe Meyer, O.
- Castro, R. und Portevin, A. Bestimmung der Sauerstoffverbindungen im festen und flüssigen Eisen 131.
- Cauer, H. Entnahmeapparat für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen 166, 174, 177, 180. — Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 260. — Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamthlorgehaltes roher und vergifteter Luft 321, 385. — Entnahmeapparat für Spuren, bezw. Schnellanalysen bei Untersuchungen über das Jod der Luft 321, 415.
- Caulfield, W. J. und Riddell, W. H. Einfluß einiger Faktoren auf die Gerinnungsprobe der Milch 230.
- Cernatescu, R. und Ralea, R. Potentiometrische Bestimmung des Broms und der Bromate mittels Thiosulfats 200.
- Champetier, G. Elektrolysierapparate für die Herstellung von Deuteriumoxyd aus Wasser 435.

- Chapman, L. B. Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen 458.
- Charonnat, R. und Roche, Simone. Bestimmung des Fluorgehaltes der französischen Mineralwässer 447.
- Chase, E. F. siehe Kilpatrick, M.
- Chatterjea, B. K. und Iha, J. B. Bestimmung des Nickels mit Kaliumcyanid unter Verwendung der Chinhydronelektrode 202.
- Chemikerfachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Bestimmung des Gesamtzinkgehalts in Zinkaschen, Zinkrückständen und Zinkoxyd 218.
- Chen, S. Y. Gerät zur Filmverdampfung 433.
- Chiarottino, A. Volumetrische Bestimmung des Zinks 217.
- Chinoy, J. J., Edwards, F. W. und Nanji, H. R. Bestimmung der Stärke 450, 451.
- Chwala, A. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Cincinnati-Dayton-Indianapolis Production Club. Verwitterungsproben für verschiedene Hausfarben, Einbrennemaillen, lufttrocknende Emailen, klare Öllacke und Nitrolacke 159.
- Clément, L., Rivière, C. und Honnelaitre, A. Untersuchung von Lacken und Farben 158.
- Cohen, H. C. Reagens zum Nachweis von Kolophonium 157.
- Cohen, L. Hilfsgerät für Saugfiltrationen 279.
- Colani, A. Trennung des Nickels vom Kobalt mit Hilfe von Alkaliphosphaten 370.
- Colegrave, E. B. Bau eines auf dem Soxhlet-Prinzip beruhenden Mikroextraktionsgerätes 433.
- Cook, W. H., Hopkins, J. W. und Geddes, W. F. Schnellbestimmung des Wassers im Korn 227.
- Cool, R. D. und Graham, J. D. Herstellung von kleinen Glasbechern aus gesintertem Glas 278.
- Cournot, J., Le Thomas, A. und Halm, L. Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen und Gußeisen 132.
- Courtney, R. P. und Wakefield, H. F. Bestimmung des Adhäsionsvermögens getrockneter Filme 123.
- Cox, G. A. Nachweis nicht säuernder Milch 229.
- Cox, H. E. Zusammensetzung von einigen Fischpasten 144.
- Cudroff, L. Bestimmung von Blei in antimon- und zinnhaltigen Erzen 217.
- Cummings, A. D. und Simmons, H. E. Bestimmung des Säuregehaltes von Rohgummi durch Extraktion mit Wasser 235.
- Custers, J. F. H. Lichtechtheitsprüfer für die Prüfung der Lichtechtheit der Stoffe 434.
- Cuthill, R. und Jackson, J. Bestimmung des Ammoniakgehaltes wäßriger Cyanwasserstofflösungen 317.
- Czakó, E. und Schaack, E. Gerät (Prüfbrenner) zur Messung der Brenneigenschaften von Gasen 459.
- Czermak, E. und v. Keil-Eichenthurn, O. Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen 126.
- Dahlberg, A. C. und Hening, J. C. Einfluß der Citronensäure auf die titrierbare Säure und Wasserstoff-Ionen-Konzentration von gefrorenen Süßspeisen 448.
- Dall' Eco, D. E. Bestimmung der Asche von ungesalzenem Brot 226.
- Daller, W. Über die Abhängigkeit des Nachweises von Kohlenoxyd mit Palladiumsalzlösungen von verschiedenen Zusätzen 83.
- Dartois, E. siehe Nottin, P.
- Daubney, C. G. Bestimmung von kleinen Mengen Chlor im Benzaldehyd des Handels 377.
- Dauvillier, A. Bestimmung des Ozongehaltes in der Luft 395, 399, 416.
- David, W. T. Methode der Umkehr der Natriumlinie zur Bestimmung von Flammentemperaturen 359.
- Davidsohn, A. Titriergefäß zur leichteren Erkennung von Farbumschlägen 432.
- Davidson, G. F. Verwendbarkeit der Glaselektrode für die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Hypochloritlösungen 287.
- Davidson, J. und Krasnitz, A. Anwendung der Devardaschen Methode zur Nitratbestimmung 362.
- Davies, W. L. Selbstzersetzung von Natriumhypochloritlösungen 297.

- Davis, H. S. Fraktionierkolonne 62.
- Dawihl, W. Prüfung von Emailgeschirr auf Koch- und Säurefestigkeit 313.
- Day, F. E. siehe Hopkins, R. H.
- Dearing, W. C. siehe Hovorka, F.
- Dekker, P. siehe van Rossem, A.
- Delarue, H. siehe Mingasson, G.
- Delbrück, M. siehe Meitner, Lise.
- Delorme, J. Apparat zur Bestimmung des Fettes im Labcasein 230.
- Deltour, P. Nachweis von Sesamöl in Olivenöl 148.
- Déribéré, M. Berechnungsgrundlagen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 292.
- Deshusses, J. siehe Deshusses, L. A.
- Deshusses, L. A. und Deshusses, J. Untersuchung von rohem und löslichem Carbolineum 237.
- Diemair, W., Mayr, F. und Täufel, K. Lecithinrückgang beim Lagern der Eierteigwaren 232.
- Djelatides, D. siehe Javillier, M.
- Dobson, G. M. B. siehe Paul, F. W.
- Dolan, L. Bestimmung des Schwefels in Ölen 310.
- Dolch, M. siehe Foerster, F.
- Donath, E. Nachweis und Bestimmung des Fichtenharzes in verschiedenen Gemischen 154.
- Dorfman, M. siehe Müller, Adolf.
- Drakeley, T. J. siehe Armstrong, D.
- Dreblow, E. S. und Harvey, A. Spektroskopische Kontrolle verschiedener technischer Gegenstände, z. B. von Bleimänteln (der Luftkabel), von Stählen und von Kupfer- und Zinklegierungen 313.
- Dulfer, Miss G. siehe van Nieuwenburg, C. J.
- Dykstra, F. J. und Calingaert, G. Konstanthaltung der Temperatur von Hochdrucklaboratoriumsautoklaven 275.
- Eble, K. und Pfeiffer, H. Dithizonprobe zum Nachweis hochehitzter Milch 64.
- Eckhardt, F. Abänderung der Kongroßmethode der Malzanalyse 154.
- Edwards, F. W. siehe Chinoy, J. J.
- Egloff, G., Morrell, J. C., Wirth III, Ch. und Murphy, G. B. Bestimmung des Harzgehaltes in Benzinkohlenwasserstoffen 238.
- Eichler, H. Die gruppenweise Feststellung organischer Lösungsmittel und organischer Verbindungen mit Magdalarot 425.
- Ekkert, L. Farbreaktion, von Antifebrin und Phenacetin 461; von Antipyrin mit p-Dimethylamidobenzaldehyd 461; von Alkaloiden mit p-Dimethylamidobenzaldehyd 462; von Morphin und seinen Abkömmlingen 462; zwischen Phenolen und Arsenschwefelsäure 464. — Reaktionen, des Anästhesins 462; einiger Phenole mit Antimonpentachlorid in einer Lösung in Chloroform 463; auf Betain 464. — Unterscheidung, von Sulfonal und Trional 462; des Adalins und Bromurals 463. — Verhalten von seleniger Säure, Schwefelsäure, Sulfanilsäure und weingeistiger Kali- oder Natronlauge gegen Suprarenin und Ephedrin 464.
- Elsdon, G. D. Zusammensetzung und Gefrierpunkt von Kolostralmilch 66.
- Elsdon, G. D. und Stubbs, J. R. Gefrierpunktsprüfung der Milch 66.
- Elson, L. A. und Morgan, W. Th. J. Colorimetrische Bestimmung von Glucosamin und Chondrosamin 376.
- Endell, K. und Fendius, H. Apparat zur Messung der Viscosität von Schlämmen und der Verformbarkeit plastischer Massen 285.
- Ender, W. Bestimmung des Methylalkohols 59.
- Engelhardt, A. Bestimmung von Phenol in Wasser und Abwasser 141.
- Engelke, H. Die Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode und ihre Bedeutung für die Müllerei- und Bäckereipraxis 222. — Feststellung der Gärkraft durch die Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode 222. — Vergleich der Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode mit dem Backversuch 223. — Bedeutung des absoluten sowie des gewöhnlichen spezifischen Gewichts für die Getreidechemie 357.
- Enz, W. und Pfister, F. Nachweis von 2,4,1-Dinitronaphthol und Nitronaphthol in technischem α -Nitronaphthalin 28.

- Erdös, J. Durchführung von Kondensationsreaktionen 431.
- Erlenmeyer, H. und Gärtner, H. Laboratoriumsapparatur zur elektrolytischen Trennung der Wasserstoffisotope 435.
- Esil, L. Eignung von Methylal als Lösungsmittel 125.
- Eymann, W. Bestimmung der Viskosität von Straßenteeren im Straßenteerkonsistometer 75.
- v. Falkenhausen, F. Reaktion zur Beurteilung des Reinheitsgrades feuchter Stärke 451.
- Fedorow, B. P. und Spryskow, A. A. Methode der quantitativen Untersuchung des technischen α -Nitronaphthalins 28.
- Fedorowa, A. N. siehe Karpow, B. G.
- Feigl, F. und Krumholz, P. Apparat zum Nachweis von Fluor 369.
- Feigl, F. und Leitmeier, H. 2-Benzylpyridin als Reagens zum Nachweis der schwefligen Säure und des Zinns 336.
- Feitknecht, W. Festlegen von Existenzgebieten für basische Salze und Bestimmung ihrer Löslichkeitsprodukte 203.
- v. Fellenberg, Th. Bestimmung der Gelatine in Rahmeis 146. — Bestimmung der Ranzigkeit von Fetten 384. — Prüfung der Gebrauchsgegenstände auf Arsenfreiheit 448.
- Fendius, H. siehe Endell, K.
- Ferner, G. W. und Mellon, M. G. Verwendbarkeit von *i*-Propylalkohol in der analytischen Praxis 124.
- Ferris, S. W. und Mc Ilvain, J. M. Optische Farbtiefemessungen von Erdölprodukten 70.
- Ficklen, J. B. siehe Hough, W. A.
- Fierz-David, H. E. Bildung von β -Nitronaphthalin beim Nitrieren von Naphthalin bei hoher Temperatur 28.
- Finzenhagen, H. siehe Miethke, M.
- Fischer, August siehe Savelsberg, W.
- Fischer, Hellmut. Einfluß stark oxydierender Stoffe auf die Bestimmung des Quecksilbers mit Dithizon 250. — Bestimmung von Quecksilber mit Dithizon 252.
- Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete. Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Dithizon 241.
- Fischer, Hellmut und Weyl, W. Absorptionsspektren von Metallsalzlösungen 245.
- Fiske, C. H. und Subbarow, Y. Löslichkeit des Calciumsalzes der Kreatinphosphorsäure in Wasser 54.
- Flatt, R. Bestimmung geringer Jodmengen 209. — Titrationsapparatur 210.
- Foerster, F. und Dolch, M. Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge 99.
- Foerster, F. und Preßprich, H. Elektromotorisches Verhalten von Lösungen der Arsensäure und der arsenigen Säure 100.
- Fonrobert, E. Untersuchungen von Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukten als Ersatz für Naturschellack bei Polituren und Politurlacken 157.
- Forster, R. D. Identifizierung von Metanilsäure und Sulfanilsäure 446.
- Fosbinder, R. J. und Schoonover, J. W. Colorimetrische und elektrometrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in Serum oder in Plasma 287.
- Foschini, A. Bestimmung von Saccharose in kondensierter Milch 69. — Bestimmung der Saccharose in Schokolade und Früchten 143.
- Foschini, A. und Rossi, B. Nachweis der neutralisierten Milch 68.
- François, M. Th. Bestimmung und unterschiedliche Definition der Acetylzahl von Fetten 382.
- Frandsen, M. Bestimmung der Lösungseigenschaften flüchtiger Verdünnungsmittel für Firnisse 239.
- Fresenius, L. Vorkommen von Kieselsäure als Dikieselsäure in natürlichen Wässern 9.
- del Fresno, C. und Mairlot, E. Bestimmung von Kupfer und Silber mittels Vanadylsulfats 201.
- Freye, H. A. Meßtechnik der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 286.
- Freytag, H. Über die Anwendung der „künstlichen Höhensonne-Original Hanau“ in der qualitativen Analyse. I. Photo-Analyse in der Pyridin- und Indolreihe 334. — Nachweis von Pyridin 335. —

- Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Photopyridin auf primäre aromatische Amine 335. — Herstellung von 2-Benzylpyridin 336. — 2-Benzylpyridin als Reagens zum Nachweis der schwefligen Säure und des Zinns 336. — Reaktion von Photopyridin mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon unter Bildung eines blauen Farbstoffs 336. — Nachweis von schwefliger Säure und von Schwefel mit 2-Benzylpyridin 368.
- Freytag, H. und Müller, Adolf. Bildung von Photoprodukten beim Bestrahlen von 2-Benzylpyridin mit ultravioletem Licht 368.
- Frezouls, J. Nachweis und Bestimmung des Broms mit dem Reagens von G. Denigès 208.
- Fritz, F. Bestimmung der Hexabromidzahl von Leinölen 311.
- Fulton, Ch. C. Die Kupferreaktion von G. Denigès und Th. Oliver als allgemeine Gruppenreaktion für Phenole 76.
- Funk, W. G. Colorimetrische Bestimmung von Mangan in Gußeisen und Stahl 43.
- Furman, N. H. Potentiometrische Bestimmung der Oxalate 272.
- Gabriel, P. Nachweis des Kupfers mit Flammenreaktion 367.
- Gärtner, H. siehe Erlenmeyer, H.
- Gangl, J. Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 258.
- Gangl, J. und Jeschki, K. Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung der Milch 65.
- Gangl, J. und Rumpel, W. Nachweis und Bestimmung der Sauerstoffanlagerungsprodukte in Fetten und Ölen 380.
- Garcia. Bestimmung des Fluors 107.
- García, G. siehe Guzmán, J.
- Gaspar y Arnal, T. Calciumferrocyanid als Reagens auf Aluminium 210.
- Gauthier, E. A. und Rossi, B. Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten, die schwerer und leichter sind als das Lösungsmittel 281.
- Gazzi, V. Spektrographische Bestimmung des Aluminiums in Mineralwässern 213.
- Geddes, W. F. siehe Cook, W. H.
- Georgi siehe Harbauer.
- Gerlach, Walther. Bemerkungen zu den spektralanalytischen Untersuchungen von W. Kraemer 356.
- Glusman, L. D. Bestimmung der reinen Produkte in kleinen Mengen von Rohbenzol und seinen Fraktionen 319.
- Gnessin, J. D. Apparate zum Nachweis und zur Bestimmung des Arsens nach Gutzeit 295.
- Goebel, E. Prüfung und Beurteilung von Warmleimen 454.
- Goedecke, W. Vorteile der elektrischen Temperaturmessung mit dem Platin-Hartglasthermometer für den Temperaturbereich bis 550° 359.
- Götz, F. W. P. Bestimmung von Ozon in der Luft 395, 416.
- Gohdes, W. siehe Vorländer, D.
- Golossowa, O. N. siehe Kuhlmann, A. G.
- Gompertz, M. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Gostkowski, K. Gerät zur Herstellung von Wasser kleinster spezifischer Leitfähigkeit 279.
- Graham, J. D. siehe Cool, R. D.
- Grant, J. Bestimmung der Phosphate in Wasser 134.
- Green, C. B. siehe Jessup, R. S.
- Griffith, R. H. und Hollings, H. Analyse von Kohlenwasserstoffölen 70.
- Griffiths, H. N. und Hilditch, T. P. Ölsäure-Elaidinsäure-Umwandlung zur Analyse von Öl-, Linol- und Linolensäuregemischen 307.
- Griffon, H. Anwendbarkeit der Pettenkofer'schen Reaktion für den Nachweis von Kolophonium und von Abietinsäure 159.
- Gring, J. L. siehe Smith, G. F.
- Gros, R. Nachweis von Aceton in Methylalkohol 62, 63.
- Gros, R. und Pichon, G. Bestimmung des Allylsenföles im Senfmehl 449.
- Großfeld, J. Untersuchung invertzuckerhaltiger Marzipan- und Persipanproben 144. — Prüfung von Speisefettmischungen auf Butterfett und Margarine 147. — Ermittlung des Eigelbgehaltes von Eierlikör 233.
- Großfeld, J. und Hoth, W. Bestimmung von Fett in Käse 231.

- Großfeld, J. und Lindemann, E. Untersuchung des Gehaltes des Kakaokerns an Chloriden, Calcium und Magnesium 143.
- Großfeld, J. und Peter, J. Nachweis von Margarine und gehärteten Ölen in Lebensmitteln 379.
- Großfeld, J. und Walter, G. Bestimmung der Lecithinphosphorsäure in wasserhaltigen Lebensmitteln 232.
- Grünberg, A. A. und Pfitzner, B. W. Titration der zweiwertigen Platinverbindungen mit Kaliumpermanganat 371. — Volumetrische Methoden in der Platingruppe 371.
- Gubelmann, I. und Weiland, H. J. Gehalt an β -Naphthylamin in technischem Naphthylamin 29.
- Guilbert, H. R. Bestimmung des Carotins als Mittel zur Erfassung des Gehaltes von Lebensmitteln an Vitamin A 149.
- Guntz, A. A. Herstellung von destilliertem Wasser von hohem Reinheitsgrad 124.
- Guthmann, H. Jodometrische Bestimmung von Ozon 399, 416.
- Gutmann, S., Rehlinger, P., Schulz, M., Lipetz, M. und Rimskaja, M. Kolloidal-physikalisch-chemische Methoden zur Abtrennung der von den Carbiden aus Stählen ausgeschiedenen Schlackeneinschlüsse 314.
- Guzmán, J. Makro-Mikrobürette und Präzisionsmikropipette 432. — Verwendung von Ersatzmetallen an Stelle von Platin bei Elektroanalysen 438. — Einordnung der Analyseverfahren in die allgemeine physikalisch-chemische Analyse 444.
- Guzmán, J. und d'Anglada, J. S. Elektrolytische Bestimmung von Zink 439.
- Guzmán, J. und García, G. Elektrolytische Bestimmung von Nickel 441.
- Guzmán, J. und Rancano, A. Anoden aus passiviertem Eisen für die Elektroanalyse des Kobalts 370.
- Guzmán, J. und Sarabia, A. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer 440.
- Hafner, V. Bestimmung des Trockenklebers 225.
- Hahn, Fr. L. Endpunktsbestimmungen bei Mikrotitrationen 363.
- Hall, W. T. und Woodward, R. B. Ausfällung von Barium mit dem Schwefelwasserstoffniederschlag 368.
- Haller, P. siehe Vegezzi, G.
- Hallett, R. L. Bestimmung des Zinns in Lagermetallen 217.
- Halm, L. siehe Cournot, J.
- Halverson, J. O. und Smith, F. H. Extraktionsversuche von Gossypol aus Baumwollsaatmehl 383.
- Harbauer und Georgi. Volumetrische Bestimmung von Kupfer mit Kaliumcyanid 220.
- Harder, B. siehe Bleyer, B.
- Mc Hargue, J. S., Young, D. W. und Calfee, R. K. Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Jod in pflanzlichem Material 448.
- Harris, D. Nachweis von Baumwollsaamenöl 311.
- Harrison, A. W. C. Prüfmethode natürlicher Harze 153.
- Harrison, J. W. E. siehe La Wall, Ch. H.
- Hartley, G. S. Einwirkung von Salzen mit langen Kettenmolekülen auf Indikatoren 362.
- Hartley, H. und Raikes, H. R. Nachweis von Aceton in Methylalkohol 62.
- Harvey, A. siehe Dreblow, E. S.
- Hase, R. Widerstandsfähigkeit von Chromnickelthermoelementen beim Eintauchen in Bronze und Messing 359.
- Haugaard, G. Untersuchungen mit der Glaselektrode und der Wasserstoffelektrode zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von biologischen Flüssigkeiten 288.
- Hayek, E. Neutralisierung saurer Metallsalzlösungen und alkalimetrische Bestimmung des Metalls 202, 203.
- Hecht, F. und Reissner, R. Über eine Bestimmung des Wismuts mit Naphthochinolin 88. — Über eine Möglichkeit, Wismut als basisches Carbonat zu bestimmen 186. — Über die Bestimmung des Wismuts mit 8-Oxychinolin 261.
- Heckter, M. Bestimmung der Oberfläche von in homogener Verteilung radioaktive Substanzen enthaltendem Glas durch elektroskopische Prüfung des Emanationsvermögens 124.

- Hecquet, A. Bestimmung von Fetten und nicht verseifbaren Ölen in organischen Materialien 312.
- Heczko, Th. Fällung des Aluminiums mit 8-Oxychinolin in Eisenlegierungen 211.
- Hegelmann, E. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Heiduschka, A. und Sommer, H. Bestimmung der Sterine 383.
- Heinemann, B. Elektrischer Ofen mit automatischer Temperaturregelung für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach dem Halbmikroverfahren 275.
- Helberg, E. siehe Mohler, H.
- Heller, A. Erkennung von Eisen, Blei und Teer in Staubpräparaten 314.
- Hemmeler, A. Anwendung des Formaldehyds zur Entfernung von Ammoniaksalzen im qualitativen und quantitativen Analysengang 362.
- Hendrixson, W. S. Bestimmung von Sulfid mit Bichromat 346.
- Hening, J. C. siehe Dahlberg, A. C.
- Hercovici, S. siehe Ionesco-Matiu, A.
- Herzfeld, E. Nachweis von Gelatine in Bouillonwürfeln 146.
- Heß, E. M. und Märzinger, J. Mikrostickstoffbestimmung in Getreidearten 228.
- Hilditch, T. P. siehe Griffiths, H. N.
- Hill. Einfluß einiger Faktoren auf die Gerinnungsprobe der Milch 230.
- Hille, E. siehe Alten, F.
- Hiltner, W. Zeigergerät für die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 286.
- Hind, H. L. siehe Hopkins, R. H.
- Höltje, R. und Beckert, J. Löslichkeit des Kupfersulfids in Alkalipolysulfid 367.
- Hofer, E. Bestimmung der geringen Dichteunterschiede in Wasser 358.
- Hoff, R. W. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in acetonhaltigem Alkohol 300.
- Hoff, R. W. und Macoun, J. M. Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen mit Aceton und seinen Homologen 63.
- Hollings, H. siehe Griffith, R. H.
- Holmes, A. D. und Pigott, Madeleine G. Neukonstruktion eines Extraktionsapparates für Fette 281.
- Honnellaitre, A. siehe Clément, L.
- Hopkins, J. W. siehe Cook, W. H.
- Hopkins, R. H., Hind, H. L. und Day, F. E. Vergleich der englischen und der kontinentalen Malzanalysenmethoden 454.
- Horn, M. siehe Meinek, F.
- Hoschek, Baron A. siehe Baudisch, O.
- Hossack, J. Bestimmung der Esterzahl in alkoholischen Flüssigkeiten 452.
- Hoth, W. siehe Großfeld, J.
- Houdinière, A. Schardingerreaktion der Rohmilch 65.
- Hough, W. A. und Ficklen, J. B. Verdampfung von Jod aus verdünnten Jod-Jodkaliumlösungen beim Durchleiten eines Luftstroms 124.
- Hovorka, F. und Dearing, W. C. Überlegenheit der Standardchinhidronelektrode gegenüber Kalomelektroden 288.
- Hu, M. siehe Tseng, C. L.
- Hulton, H. F. E. siehe Baker, J. L.
- Ibáñez, O. G. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs im Meerwasser 447.
- Iha, J. B. siehe Chatterjea, B. K.
- Illarionow, W. W. siehe Rewwa, F. K.
- Mc Ilvain, J. M. siehe Ferris, S. W.
- Inglis, J. K. H. Elektrochemie der Übermangansäure 100.
- Ionesco-Matiu, A. und Hercovici, S. Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Fluors 208.
- Irving, G. W. und Smith, N. R. Eine neue Ausführung eines KCl-Hebers für elektrometrische Messungen 199.
- Itano, A. Anwendbarkeit der Antimonelektrode für Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 289.
- Itano, A. und Arakawa, S. Antimonelektrode zur Untersuchung von Erdreich und von Schwefelwasserstoff enthaltenden Wässern 289.
- Itano, A. und Matsuura, A. Einfluß von Bewässerung und Be-

- bauung auf den NaCl-Gehalt verschiedener Ackerböden 205. — Chloridbestimmung in Ackerböden 205.
- Itano, A. und Tsuji, Y. Alkalimetrische Bestimmung von Magnesium mit der Antimonelektrode 203.
- Ivekovic, H. Bestimmung der Chlorzahl im Wasser 138.
- Jackson, J. siehe Cuthill, R.
- Jacobs, A. B. Schnellbestimmung von Graphit in Graphitschmieren 74.
- Jacobs, M. B. und Jaffe, L. Untersuchung der wichtigsten Klebstoffe unter Verwendung von Gruppenreagenzien auf ihre Bestandteile 455.
- Jaffe, L. siehe Jacobs, M. B.
- Jakowlew, A. W. Bestimmung von aktivem Chlor (und auch von Permanganat) mittels eines kombinierten Reagenses 296.
- Janke, A. und Sekera, F. Bestimmung des Wasserstoffexponenten mittels des Pulfrich-Photometers 287.
- Javillier, M. und Djelatidès, D. Bestimmung der Eiweißsubstanzen von Getreidemehlen 224.
- Jendrassik, L. und Szél, J. Bestimmung von Kalium als Kobaltnitrit 231.
- Jeschki, K. Nachweis erhitzter Milch 64. — Siehe auch Gangl, J.
- Jesser, H. Honigdiastase 149.
- Jessup, R. S. und Green, C. B. Verbrennungswärme der Benzoesäure als Standard für calorimetrische Messungen 360.
- Jezierski, T. W. Bestimmung der kryoskopischen Konstante des Retens 41.
- Jílek, A. und Kota, J. Bestimmung von Tellur mit Pyridin 369.
- Jílek, A. und Vřešťal, J. Trennung des Aluminiums von Kobalt und Nickel 211. — Volumetrische Bestimmung des Antimons (besonders in kupferreichen Legierungen) durch Titration mit Permanganat 216.
- Jörgensen, H. Die Bestimmung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration (pH) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft 120.
- Jolibois, P. Elektrolyse von Salzlösungen 437.
- Jónás, G. Bestimmung der Jodide 209.
- Justianos, A. und Pierry, J. Bestimmung des Chinins in Schokoladepfätzchen 144.
- Kabat, E. A. siehe Lehrman, L.
- Kahle, H. siehe Krutzsch, J.
- Kalogereas, S. und Kotsonis, St. Feststellung der Ranzigkeit von griechischen Ölen 384.
- Kaluschkaja, W. M. siehe Korol, S. S.
- Karaoglanov, Z. und Michov, M. Über die quantitative Trennung des Bleis von anderen Kationen nach dem Chromatverfahren 113.
- Karpow, B. G. und Fedorowa, A. N. Trennung von Iridium und Rhodium 371.
- Karsten, P. Bestimmung von Blei in Trinkwasser 13.
- Kaufmann, H. P. Studien auf dem Fettgebiet 132.
- v. Keil-Eichenthurn, O. siehe Czermak, E.
- Keiling, J. Auftreten von Rosaflecken auf Käse 231.
- Keller, H. Physikalische Grundlagen, Gebrauch und Einrichtung des Stufenphotometers 1.
- Kemp, A. R. Bestimmung der Jodzahl in Kautschuk 236.
- Kemp, A. R. und Mueller, G. S. Bestimmung der Jodzahl von Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoffen 235.
- Kerényi, B. siehe Schulek, E.
- Kilpatrick, M., Chase, E. F. und Riesch, L. C. Colorimetrische, elektrometrische und katalytische Messungen für die Bestimmung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration von Essigsäure - Acetat - Pufferlösungen 287.
- King, E. J. und Stantial, H. Stufenphotometrische Bestimmungen unter Benutzung von 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure als Reduktionsmittel 9.
- v. Kiss, A. Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Dibrombernsteinsäure-, bzw. Acetylglykolsäureanionen und Hydroxyl-Ionen 363.

- Kleschnja, A. M. Bestimmung von Phenol in 1%igen Ampullenlösungen von Natriumarsenat 77.
- Klinger, P. Bestimmung des Aluminiums im Stahl 212.
- Kluge, H. Verschiedenheit von Eidotter- und Pflanzenlecithin im Hinblick auf ihre Unterscheidung in Teigwaren 232. — Toxikologischer Nachweis von Mutterkorn 239.
- Kniaseff, V. Abänderung der Babcockmethode zur Bestimmung des Fettes in Eiscreme 230.
- Kochanewski siehe Zonew.
- Kofler, L. Mikroschmelzpunktsapparat mit Thermometerablesung 383.
- Kofler, L. und Schaper, E. Mikro-Phytosterinacetatprobe von Fetten 382.
- Kogerman, P. N. Bestimmung des aktuellen Harzes in Motortreibstoffen 238. — Bestimmung des aktuellen und potentiellen Harzgehaltes in Spaltbenzinen 238.
- Kohn-Abrest. Toxikologische und analytische Untersuchungen über Tetrachlorkohlenstoff 153.
- Kollegajew, A. W. und Rabino-witsch, P. L. Apparat zur Probenentnahme für Qualitätsbestimmungen von Kohle und Anthrazit 76.
- Kolobajew, N. Geräte zum Nachweis von Gaskampfstoffen 431.
- Kolthoff, I. M. und Larson, W. D. Maßanalytische Bestimmung von Chlor und Brom mit Adsorptionsindikatoren 207.
- Komm.-Ges. R. Müller. Ein neues Modell eines Kippschen Apparates 277.
- Kopatscheck, F. Verwendung des Uranylacetatserums in der Milch-analyse 69.
- Korenman, I. M. Mikrobestimmung von Mangan 43. — Qualitative Reaktion auf Bromate 269.
- Korol, S. S. und Kaluschskaja, W. M. Maßanalytische Bestimmung der löslichen Kieselsäure in Gläsern 315.
- Kosmin, Natalie P. und Popzowa, Antonia I. Gliadin-Gluteninverhältnis im Kleber verschiedener Qualität 224.
- Kota, J. siehe Jílek, A.
- Kotsonis, St. siehe Kalogereas, S.
- Kraemer, W. siehe Gerlach, Walther. Bemerkungen zu den spektroanalytischen Untersuchungen von W. Kraemer 356.
- Kranz, W. Beziehungen zwischen Feinheitsgrad und Backfähigkeit und die Gärkraft der Weizenmehle 223.
- Krasnitz, A. siehe Davidson, J.
- Krassnowskaja, R. W. siehe Tschernjajewa, J. I.
- Kraus, A. Untersuchungen über Weichmachungsmittel für Nitro-celluloselacke 159.
- Kraus, E. J. Fluorescenz von Essig verschiedener Herkunft unter der Quarzlampe 450.
- Krczil, F. Adsorptionstechnik 120.
- Kres, E. Bestimmung von Phenol in Gaswässern 141.
- Krishnaswami, K. R. siehe Sunawala, S. D.
- Krogh, A. Verwendung von in der medizinischen Technik verwendeten Rekordspritzen als Zulaufbüretten 277.
- Kron, St. Ungarische Schweinefette 378.
- Krüll, F. Bestimmung des Molybdäns 204.
- Krumholz, P. siehe Feigl, F.
- Krupenio, N. S. Bestimmung von Schwefel in Sulfid-Erzen und -Schlacken 49.
- Krutzsch, J. und Kahle, H. Herstellung von reinem Sauerstoff für den Laboratoriumsgebrauch 282.
- Kuhlmann, A. G. und Golossowa, O. N. Untersuchung der Menge löslicher Stoffe in Mehl, Teig und Brot 228.
- Kuisel, H. F. Wasserhygienische Untersuchungen des Züricher Sees 133.
- Kulman, J. Bestimmung der Bromate in Mehlen 226.
- Lagrangé-Francès. Nachweis von Pikrinsäure in Milch 69.
- Lalande, A. Richtlinien für den Bau von Thermostaten und Kryostaten 435.
- Lambert, R. H. Apparat zur konstanten gleichzeitigen Entnahme gleicher Mengen von zwei oder mehreren verschiedenen Flüssigkeiten beliebiger Dichte und Viskosität 433.

- Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 5. umgearbeitete und vermehrte Auflage. 3. Ergänzungsband, 1. Teil 119.
- Langenbeck, W. Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten 121.
- Lapp, G. W. Bestimmung des Luftgehaltes in plastischem Ton oder porösen Körpern 362.
- Larsen, B. M. und Brower, T. E. Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen nach dem Heiß-extraktionsverfahren 128.
- Larson, W. D. siehe Kolthoff, I. M.
- Laurie, A. P. Untersuchung einer ägyptischen Plastik 458.
- La Wall, Ch. H. und Harrison, J. W. E. Nachweis von Sojabohnenmehl in Handelsmehlen 229.
- Lebedew, P. S. Bedeutung der Sauerstoffbestimmung im Stahl nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren und dem Vakuum-schmelzverfahren 131.
- Leclerc, E. Elektrometrische Bestimmung der Acidität von Ölen 310.
- Lehrman, L., Weisberg, H. und Kabat, E. A. Kationentrennungsgang mit organischen Reagenzien zum Nachweis der gewöhnlichen Glieder des Ammonsulfidniederschlags 364.
- Leithe, W. Refraktometrische Bestimmung von MilCHFett und Bleiessigerum der Milch 67. — Refraktometrische Bestimmung von Fett und Zucker in Kakao und Schokolade 141.
- Leitmeier, H. siehe Feigl, F.
- Le Moal, A. siehe Warcollier, G.
- Lenhold, W. Abscheidung von β -Naphthylamin aus der Reduktionsmasse des α -Naphthylamins 28. — Abscheidung von β -Nitronaphthalin aus technischem α -Nitronaphthalin 28.
- Lenk, G. E. Analyse von Gold-Palladium-Silberlegierungen 371.
- Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
- Leppert, Z. und Majewska, Z. Durchführung der Storch-Morawskischen Harzreaktion 153.
- Leroux, L. Nachweis und schnelle Bestimmung von sehr kleinen Mengen Chlor in Wasser 139.
- Le Thomas, A. siehe Cournot, J.
- Letzig, E. Nachweis von Verdickungsmitteln in Milcherzeugnissen 68.
- Levin, L. Bestimmung des Ozons 395, 416.
- Lichatschew, W. G. Bestimmung der Frischheit der Milch 67.
- Lichatschewa, Antonina Iwanowna siehe Lutschinsky, G. P.
- Lindemann, E. siehe Großfeld, J.
- Linderström-Lang, K. siehe Rasmussen, K. E.
- Lindner, J. Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse 374.
- Lipetz, M. siehe Gutmann, S.
- Lobanow, L. N. Acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in technischer Phosphorsäure, wäßrigen Auszügen von Superphosphaten und phosphorsauren Kalken, sowie in den Filtraten aus den Fällungen derselben 316. — Siehe auch Wladimirow, L. W.
- Locher, E. Bestimmung der Verteerungszahl in Transformator- und Schalterölen 73.
- Lockemann, G. Kjeldahlkolben und andere Glasgeräte aus arsenfreiem Glas 81.
- Lockwood, H. C. Konstanten und Bestimmung von Äthylvanillin 445.
- Löbering, J. Über eine neue Mikro-Wasserstoffelektrode 180.
- Lombard, M. Bestimmung der salpetrigen Säure 393, 416.
- Loofmann, H. siehe Alten, F.
- Lorch, A. E. Eignung der verschiedenen Katalysatoren für die Wasserstoffelektrode 290.
- Lowe, A. R. siehe Briscoe, H. V. A.
- Luckow, C. Die monopolamtliche Weingeistermittlung in Raumbundertteilen bei extrakt haltigen Spirituosen und die technischen Bestimmungen und Ausführungen zum Branntweinmonopolgesetz 303.
- Lüchow, G. siehe Serger, H.
- Lütkeke, P. Vorschrift für den Backversuch 224.
- Lurje, J. J. Bestimmung von Schwefel in Sulfid-Erzen und -Schlacken 49.
- Lutschinsky, G. P. und Lichatschewa, Antonina Iwanowna. Über

- die colorimetrische Bestimmung von Titan in Gegenwart von Bromverbindungen 196.
- Lux, F. Elektrodenbaustoff für die Wasserstoffelektrode 291.
- Macarovici, C. Gh. siehe Spacu, G.
- Macoun, J. M. siehe Hoff, R. W.
- Märzinger, J. siehe Heß, E. M.
- Maier, W. siehe Schmidt, Julius.
- Mairlot, E. siehe del Fresno, C.
- Majewska, Z. siehe Leppert, Z.
- Makarow, S. S. und Bukina, W. W. Bestimmung des Natriums als Natrium-Zink-Uranylacetat 215.
- Makuschinskaja, N. S. siehe Rybak, B. M.
- Malisoff, W. M. siehe Anding jun., C. E.
- Maljaroff, K. L. und Matzkiewitsch, W. B. Bestimmung von Kalium in Gegenwart anderer Elemente 42.
- Marcusson, J. siehe Schwarz, F.
- Mark, J. G. siehe Morton, A. A.
- Markley, K. S. Schmelzpunktsbestimmungsapparate 282.
- Markley, M. C. Bestimmung der Größe der Mehlteilchen nach der Sedimentationsmethode 227.
- Marris, N. A. Untersuchung von Glassplittern und Glasstücken einer zerschlagenen Fensterscheibe in einer gerichtlichen Untersuchung 240.
- Martianoff, Nina N. siehe Wassiliew, A. A.
- Martín, F. M. Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat 433.
- Masson, I. siehe Pounder, F. E.
- Matheson, H. siehe Burton, J. O.
- Mathis siehe Volmar, J.
- Matsuura, A. siehe Itano, A.
- Matzkiewitsch, W. B. siehe Maljaroff, K. L.
- May, O. E. siehe Wells, P. A.
- Mayr, F. siehe Diemair, W.
- Mays, E. L. und Warren, F. L. Extraktionsapparate 281.
- Mazzaron, A. Bestimmung der Schwefelsäure-Thermalzahl und der schwefligen Säure in Ölen 310. — Bestimmung der Schwefligsäurezahl zum Nachweis von Fremdfetten in Butter 384.
- Meanes, E. A. und Newman, E. L. Destillationsapparat für die Bestimmung von Phenolen in Wasser 447.
- Meetham, A. R. siehe Paul, F. W.
- Megalooikonomou, J. siehe Pano-poulos, J.
- Meijer, Th. M. Bestimmung von Hydroxylgruppen in Alkoholen und Phenolen durch Benzoylierung in Tetrahydronaphthalin - (Tetralin) - Lösungen bei hohen Temperaturen 61.
- Meinek, F. und Horn, M. Bestimmung von Phenol in Wasser und Abwasser 141.
- Meisenheimer, J. und Witte, Kl. Darstellung von β -Nitronaphthalin aus β -Naphthylamin 29.
- Meißner, G. Untersuchungen über den Sauerstoff 322, 416.
- Meitner, Lise und Delbrück, M. Der Aufbau der Atomkerne 121.
- Mellon, M. G. siehe Ferner, G. W.
- Merländer, R. siehe Baumgarten, P.
- Messiner-Klebermass, Luise siehe Zuckerandl, F.
- Meunier. Entfernen des Acetons in Methylalkohol durch Bildung eines Harzes bei der Einwirkung von Furfur in Anwesenheit von Alkali 62.
- Meyer, O. Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren 129.
- Meyer, O. und Castro, R. J. Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl und Eisen nach dem Vakuum-schmelzverfahren 130.
- Mezger, O. und Umbrecht, J. Verwendung des Uranylacetatserums in der Milchanalyse 69.
- Michov, M. siehe Karaoglanov, Z.
- Middleton, H. Nachweis der Elemente in organischer Verbindung 374.
- Mieller, H. Schmelzpunktsbestimmungsmethode für Fette und Öle 147.
- Miethke, M. und Finzenhagen, H. Mikroanalytische Bestimmung des Kaliums in Milch und Milcherzeugnissen 231.
- Mikawa, T. Chinhydronelektrode zur Untersuchung geringer Volumina von Flüssigkeiten 288.
- Milbauer, J. Über einen Sedimentometer neuer Konstruktion 419.

- Miller, C. Fr. Qualitativer Nachweis von Wismut 367.
- Mingasson, G. und Delarue, H. Sicherheitsventile für Wasserstrahl-luftpumpen 432.
- de Mingo, M. siehe Täufel, K.
- Mittag, C. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Mladenović, M. und Stajić, V. Trennung von Gold und Silber aus Cyanid- und Chloridlösungen 370.
- Mohler, H. Beurteilung von Kirschwasser 303.
- Mohler, H. und Almasy, F. Spektrophotometrische Untersuchung des Kirschwassers 304.
- Mohler, H. und Benz, H. Bestimmung von Furfurol und Methylalkohol mit dem lichtelektrischen Colorimeter 299.
- Mohler, H. und Helberg, E. Über die Jaffé-Folinsche Kreatininreaktion bei hydrolysierte Gelatine 146.
- Mohler, H. und Volkart, Helene. Untersuchung eines „Bonificateur pour alcool“ 300.
- Molin, G. Bestimmung der Auswuchsschädigung von Roggen und Weizen 228.
- Morgan, W. Th. J. siehe Elson, L.A.
- Morosow, N. Untersuchung von Ölen 309.
- Morrell, J. C. siehe Egloff, G.
- Morton, A. A. Anschmelzen von Glaspulver an die Innenwand des Kolbens zum Vermeiden des lästigen Stoßens bei Vakuumdestillationen 40. — Konstruktion einer Schüttelmaschine unter Verwendung einer Luftpumpe als Antrieb 282.
- Morton, A. A. und Mark, J. G. Reaktion zur Beseitigung von Verunreinigungen aus Methylalkohol 62.
- Moser, H. Empfindliche Betriebsmethode für die Messung kleiner Dichteänderungen von Flüssigkeiten 358.
- Moser, H., Raub, E. und Stein, W. Potentiometrische Bestimmung von Silber 204.
- Müller, Adolf siehe Freytag, H.
- Müller, Adolf und Dorfman, M. Photochemisches Verhalten von 2-Benzylpyridin 336.
- Müller, E. Berechnung des Eiweißproteins, bzw. des Eiweißgehaltes von Teigwaren 233.
- Müller, Erich. Potentiometrische Titrationen von Sulfid und Sulfloxylat usw. 340.
- Müller, Julius. Ermittlung des Keimgehaltes der Milch 229.
- Müller, R. Komm.-Ges. Ein neues Modell eines Kippischen Apparates 277.
- Mueller. Empfindlichkeit der Reaktion auf Furfurol 63.
- Mueller, G. Laboratoriumsmühle „Mahlautomat“ zur Herstellung einer bestimmten Mehlmenge aus einem Getreidemuster 277.
- Mueller, G. S. siehe Kemp, A. R.
- Murphy, E. J. Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Reinigungsmasse bei der trockenen Gasreinigung 456.
- Murphy, G. B. siehe Egloff, G.
- Mutschin, A. Potentiometrische Titrationen von Sulfid und Sulfloxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfid 342.
- Nanji, H. R. siehe Chinoy, J. J.
- Neller, J. R. Elektrometrische Bestimmung von Chloriden in Pflanzensamen und -säften 205.
- Nelson, O. A. siehe Palkin, S.
- Němec, A. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure im Boden 56.
- Neogi, S. Mikronachweis von Leinöl in fettem Senfsamenöl 378.
- New, R. G. A. siehe Weissberger, A. und Proskauer, E. Organic Solvents Physical Constants and Methods of Purification 121.
- Newbery, E. Verwendbarkeit der mit Metall überzogenen Glas-Chinhydronelektroden für die Untersuchung von Bodenextrakten sowie für Lösungen von Salzsäure, Eisessig und Kupfersulfat 289.
- Newman, E. L. siehe Meanes, E. A.
- van Nieuwenburg, C. J. und Dulfer, Miss G. A short Manual of systematical Analysis by means of modern drop reactions. 2nd Edition. 125.
- Noda, T. Bestimmung von geringen Mengen Natrium neben viel Calcium-, Magnesium-, bzw. Ammoniumchlorid 215.

- Noddack, Ida und Noddack, W. Ermittlung der Herkunft von Materialien 122.
- Noddack, W. siehe Noddack, Ida.
- Noll, A. Schwelapparat für die thermische Zersetzung stark blähender oder schäumender Stoffe wie Pflanzenextrakte und Zellpech 458.
- Nottin, P. und Dartois, E. Bestimmung der Stärke in Getreideprodukten 228.
- Noyes, A. A. Änderung der Dissoziationskonstanten wäßriger Essigsäurelösungen 425.
- Okolow, F. S. Bestimmung von Ammoniak, Trimethylamin und anderen Aminen in einigen Nahrungsmitteln 450.
- Olshausen, J. siehe Baumgarten, P.
- Osburn, O. L. siehe Stahly, G. L.
- Osol, A. siehe Peters, A. F.
- Otterström, B. Bestimmung des Aschegehaltes in Müllereiprodukten 225.
- Owtschinnikowa, J. S. siehe Skopinzew, B. A.
- Palkin, S. und Nelson, O. A. Differential-Druckregelvorrichtung für Vakuumdestillationen 282.
- Panopoulos, J. und Megalooikonomou, J. Bestimmung des Säuregrades von Mehl 225.
- Pap, L. Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Wasserbestimmung der Mehle 227.
- Paschke, Br. Nachweis von Fremdfett in Kakaobutter 383.
- Patrick, W. Extraktion der Klebstoffe aus Nahrungsmitteln und Drogen 455.
- Paul, F. W., Meetham, A. R. und Dobson, G. M. B. Bestimmung des Ozongehaltes in der Luft 395, 416.
- Pavlas, P. siehe Stanek, Vl.
- Pawletta, A. und v. Wentzky und Petersheyde, Dagmar. Abnormer Gefrierpunkt von Milch 66.
- Pelkonen, K. siehe Tomula, E. S.
- Peltzer, J. Nachweis von Margarine und gehärteten Fetten 378. — Beurteilung der Verseifungszahlwerte von Fetten 379.
- Peter, J. siehe Großfeld, J.
- Peter, O. siehe Thiel, A.
- Peters, A. F. und Osol, A. Colorimetrische und elektrometrische Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der wäßrigen Lösungen einiger Alkaloidsalze in Abhängigkeit von der Salzkonzentration 292.
- Peters, F. J. Kurzprüfung von Rostschutzfarben 160.
- Pfeiffer, H. siehe Eble, K.
- Pfister, F. siehe Enz, W.
- Pichon, G. siehe Gros, R.
- Pieper, J. Verwendbarkeit verschiedener Antimonelektroden bei Säure-Lauge-Titrationen 199. — Rechnerische Festlegung des Endpunktes potentiometrischer Bestimmungen 206.
- Pierry, J. siehe Justianos, A.
- Pierson, G. G. Abtrennung und Bestimmung von Arsen, Gold, Platin, Palladium, Selen, Tellur und Jod auf Grund der reduzierenden Wirkung von Mercurchlorid 292.
- Pietsch, E. und Roman, W. Nachweis geringer Indium-, Gallium- und Thalliummengen 215.
- Pigott, Madeleine G. siehe Holmes, A. D.
- Pinsl, H. Colorimetrische Bestimmung des Siliciums in Stahl und Eisen 6.
- Piper, C. S. Maßanalytische Bestimmung des Kaliums 214.
- Pond, W. F. Bestimmung des Zinks nach der Ferrocyankalium-Methode 218.
- Popzowa, Antonia I. siehe Kosmin, Natalie P.
- Portevin, A. siehe Castro, R.
- Pounder, F. E. und Masson, I. Bestimmung des Schmelzpunktes der verschiedenen isomeren Dinitrobenzole sowie von Gemischen derselben mittels der thermischen Analyse 360.
- Prahl, W. siehe Raschig, F.
- Preßprich, H. siehe Foerster, F.
- Prokofjew. Gerät zum Nachweis von Chlor und Phosgen nebeneinander 431.
- Proskauer, E. siehe Weissberger, A.
- Ptitzyn, B. W. siehe Grünberg, A. A.
- Pucher, G. W. siehe Vickery, H. B.

- Pugh, W. Permanganatreduktion in Gegenwart von Fluorid und Silicofluorid 203.
- Pummerer, R. und Stärk, H. Bestimmung der Jodzahl in Kautschuk 236.
- Quitmann, E. Über die Bestimmung von Gasspuren in Luft mit dem Waschrohr nach H. Cauer 258.
- Rabinowitsch, P. L. siehe Kollegajew, A. W.
- Raigorodskaja, R. L. und Bino-wa, E. S. Bestimmung von Jod neben Bromiden 208.
- Raikes, H. R. siehe Hartley, H.
- Ralea, R. siehe Cernatescu, R.
- Rall, H. T. und Smith, H. M. Kontinuierlich arbeitende Appa-ratur für das Abdestillieren niedrig siedender Anteile aus Flüssigkeits-gemischen 39.
- Ramberg, L. Mikrowaage 283.
- Rancaño, A. siehe Guzmán, J.
- Raschig, F. und Prahl, W. Be-stimmung des Oxydationswertes der Luft 398, 416.
- Raskin, L. D. Bestimmung des Schwefels und der Asche in mageren Kohlen und Koksen 75.
- Rasmussen, K. E. und Linder-strøm-Lang, K. Elektrometrische Titration von Clupein 206.
- Raub, E. siehe Moser, H.
- Rauschning, S. Bestimmung des Eisengehaltes im Quark 231.
- De Rege siehe Borasio.
- Rehbinder, P. siehe Gutmann, S.
- Reichelt, H. Titrimetrische Be-stimmung von Sulfat für Kessel-wasseruntersuchungen 135.
- Reidemeister, W. Beurteilung von Milchwässerungen nach dem Wasser-gehalt des Milchplasmas und der Gefrierpunktserniedrigung 66.
- Rein, K. Bestimmung des Nitrits in Konservensalzen 145.
- Reiner, St. Feststellung von Spuren von Feuchtigkeit in Ölen 70.
- Reissner, R. siehe Hecht, F.
- Reith, J. F. und de Beus, J. Die Bestimmung von Bleispuren in Trinkwässern 13.
- Repetto, S. Bestimmung des Fettes in der Milch 229.
- Rewwa, F. K. und Illarionow, W. W. Bestimmung der Hypo-chlorite 208.
- Reznek, S. siehe Callaway jun., J.
- Rheinboldt, H. Auftau-Schmelz-Diagramm-Methode 32.
- Richardson. Bestimmung von Halo-gen in organischen Verbindungen nach der Lampenmethode 377.
- Richardson, G. A. und Tarassuk, N. P. Nachweis von Gelatine in Buttermilch und Cottagekäse 68.
- Riddell, W. H. siehe Caulfield, W. J.
- Riehm, H. Colorimetrische Be-stimmung der Phosphorsäure unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungsmethode nach O. Ar-rhenius 56.
- Riesch, L. C. siehe Kilpatrick, M.
- Riesenfeld, E. H. und Bencker, F. Einwirkung von Ozon auf an-organische Jodverbindungen 400, 416.
- Rimskaja, M. siehe Gutmann, S.
- Ringbom, A. Titration einer Reihe von zweiwertigen Anionen mit Blei-nitrat 202.
- Rivière, C. siehe Clément, L.
- Robinson, R. A. siehe Britton, H. T. S.
- Roche, Simone siehe Charonnat, R.
- Rodman, C. J. Darstellung der durch Einwirkung von Sauerstoff auf Turbinenöle entstehenden Reak-tionsprodukte bei erhöhter Tem-peratur 72.
- Röhrig, H. Feststellung der Kupfer-flitter auf Aluminiumwalzdraht 221.
- Roman, W. siehe Pietsch, E.
- Rosenthaler, L. Nachweis orga-nischer Verbindungen 78. — Toxi-kologische Mikroanalyse. Quali-tative Mikrochemie der Gifte und anderer gerichtlich-chemisch wich-tiger Stoffe 239.
- van Rossem, A. und Dekker, P. Bestimmung des Säuregehaltes von Rohgummi 235.
- Rossi, B. siehe Foschini, A.; Gau-thier, E. A.
- Roßmann, B. Nachweis von Hexa-methylen-tetramin in Fischkonser-ven 145.
- Roth, W. A. und Scheel, K. Lan-dolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage, 3. Ergänzungsband, 1. Teil 119.

- Rothenbach, E. F. und Schultze, F. Bestimmung des Extraktgehaltes der Gerste 452.
- Ruehle, A. E. siehe Wooten, L. A.
- Ruffy, J. Beurteilung von Citronenessig 450.
- Rumpel, W. siehe Gangl, J.
- Rupp, E. und Schirmer, W. F. Bestimmung von Jod neben Bromiden 208.
- Rybak, B. M. und Makuschinskaja, N. S. Bestimmung der Acidität von dunklen Erdölprodukten 237.
- Saito, Sh. Reaktion zwischen Kaliumferrocyanid und Zinksulfat 201.
- Salamon, M. Bestimmung von kleinen Mengen Chlor in Benzaldehyd 377.
- Salminen, V. I. Bestimmung der Menge von Roggen und Weizen in finnischen Mischmehlen 227.
- Sarabia, A. siehe Guzmán, J.
- Sartoriuswerke A.-G. Luftdampfungseinrichtung für Analysenwaagen 284.
- Savelsberg, W. und Fischer, August. Fehlerquellen beim Probieren auf Metalle der Platingruppe 372.
- Schaack, E. siehe Czakó, E.
- Schaefer, W. Beurteilung von Mineralöl-Bleicherden 312.
- Schaeffer, A. Bestimmung des Eisengehaltes im Quark 231.
- Schaper, E. siehe Kofler, L.
- Scheel, K. siehe Roth, W. A.
- Scheiber, J. Analyse von Glycerin-Phthalsäureharzen 156. — Analyse von Öllackprodukten 158.
- Schile, W. siehe Wassiljew, N.
- Schirmer, W. F. siehe Rupp, E.
- Schleicher, A. und Brecht-Bergen, N. Beiträge zur mikrochemischen Spektralanalyse im Hochfrequenzfunken 198.
- Schlesinger, M. Sedimentationsanalyse 41.
- Schmidt, Julius und Maier, W. Bestimmung des Diazo-Stickstoffs 336.
- Schmidt, W. B. siehe Ball, T. R.
- Schmitt, B. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Schmitz, H. siehe Ammer, G.
- Schneider, J. siehe Bardenheuer, P.
- Schoonover, J. W. siehe Foscinder, R. J.
- Schoorl, N. Dissoziationskonstanten und pH-Werte von Lösungen organischer Verbindungen 425.
- Schou, S. A. und Abildgaard, J. Unterscheidung von Honig und Kunsthonig 148.
- Schranz, H. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Schub, M. E. siehe Wassiljew, A. A.
- Schubin, M. J. Bestimmung von Tellur in Kupferschlamm (Anodenschlamm) 45.
- Schukowskaja, S. S. und Wolinnetz, M. J. Bestimmung von Aluminium in Tonen und Schamotten 75.
- Schulek, E. und Kerényi, B. Verseifung des Nitroglycerins, seine Wertbestimmung in Nitroglycerinum solutum und seine Gehaltsbestimmung in fetthaltigen Präparaten 79.
- Schultze, F. siehe Rothenbach, E. F.
- Schulwas, M. siehe Gutmann, S.
- Schulz, L. Verwendung von Sinterglasfiltern bei der Bestimmung der Luft-Ionen 171, 180. — Porenweite von Schottischen Frittfiltern 323, 331, 402, 416.
- Schumacher. Volumetrische Bestimmung von Natriumhyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 347.
- Schuster, F. Stadtgas-Entgiftung 121.
- Schuster, G. Löslichkeit von Komplexen der Arsinoxyde mit Thio glykolanilid in Campher 363.
- Schwaibold, J. siehe Bleyer, B.
- Schwartz, M. C. Colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure in Kesselwasser 137.
- Schwarz, F. und Marcusson, J. Trennung von harzartigen und öligen Stoffen 73.
- Schweitzer, E. Verwendungsmöglichkeit von Cellophan im Dienste der Feuchtigkeitsmessung 363.
- Scott, D. B. Bestimmung von Benzoylsuperoxyd in Mehl 225.
- Scott, R. D. Ausschaltung falscher Chlorproben bei Wasseruntersuch-

- ungen 139. — Wirkung des Eisens bei der Bestimmung des Restchlors im Wasser 447.
- Šebor, J. Schnellelektrolyse von Cadmium 436.
- Segal, B. Bestimmung der reduzierenden Zucker in Stärkesirup 448.
- Sekera, F. siehe Janke, A.
- Semljanitzin, W. P. Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfaten 297.
- Senseman, C. E. siehe Wells, P. A.
- Serger, H. und Lüchow, G. Prüfung von Obsterzeugnissen 150. — Untersuchung von Gummiringen für Konservendosen 150.
- Seyb, E. Bestimmung der Härte in härtearmen Wässern 136.
- Shapiro, L. L. Bestimmung des Unverseifbaren, der Verseifungszahl und der Gesamtfettsäure in Stearinpech 309.
- Sharp, P. F. siehe Troy, H. C.
- Shipp, V. L. siehe Beard, L. C.
- Simmons, H. E. siehe Cummings, A. D.
- Skopinzew, B. A. und Owtschinikowa, J. S. Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in oxydierende und reduzierende Stoffe enthaltenden Wässern 137.
- Škramovský, S. Gerät zur Ammoniakbestimmung konzentrierter Lösungen mittels Wasserdampfdestillation in Alkalilösung 432.
- Smeets, C. Bestimmung der Perchlorate 215.
- Smelt, E. M. Bestimmung des Phenols in Phenolsalben 77.
- Smith, F. H. siehe Halverson, J. O.
- Smith, G. F. und Gring, J. L. Herstellung von Gummihaltern für Goochtiegel aus Gummistopfen 279.
- Smith, H. M. siehe Rall, H. T.
- Smith, J. I. Bestimmung der Trockensubstanz im Schlamm 446.
- Smith, N. R. siehe Irving, G. W.
- van Someren, E. H. S. siehe Brownsdon, H. W.
- Sommer, H. siehe Heiduschka, A.
- Sossnowski, B. A. Potentiometrische Titration von Molybdän in Spezialstählen 44.
- Spacu, G. und Macarovici, C. Gh. Indirekte Bestimmung des Zinks nach der Pyridin-Methode 218.
- Spacu, P. Die potentiometrische Bestimmung der Oxalate mit Silbernitrat 272. — Bestimmung von Silber 370. — Die potentiometrische Bestimmung der Metavanadate mit Silbernitrat 422.
- Spausta, F. Untersuchungen des Verteilungsgleichgewichts zwischen den Komponenten Alkohol-Benzin-Wasser 152.
- Spelshouse, W. E. siehe Beard, L. C.
- Spence, D. und Caldwell, M. L. Bestimmung des Kautschukgehaltes in Gummi enthaltenden Rohmaterialien 233, 234.
- Splittgerber, A. Bestimmung der Härte im Wasser 136.
- Sponer, H. Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. I. Tabellen 122.
- Spryskow, A. A. siehe Fedorow, B. P.
- Ssobolew, B. N. siehe Tschernow, G. I.
- Stäger, H. C. Bestimmung der Verteuerungszahl von Transformatoren- und Turbinenölen 72.
- Stärk, H. siehe Pummerer, R.
- Stahly, G. L., Osburn, O. L. und Werkman, C. H. Bestimmung von Aceton, Äthyl-, Butyl- und Isopropylalkohol in Gärungsflüssigkeiten 301.
- Stajić, V. siehe Mladenović, M.
- Stamm, H. Bestimmung der Oxydierbarkeit von natürlichem Wasser und Abwasser 138.
- Stamm, L. siehe Alexandroff, T.
- Stanek, Vl. und Pavlas, P. Bestimmung des schädlichen Stickstoffs, der Amide und der Aminosäuren in der Rübe 449.
- Stantial, H. siehe King, E. J.
- Stasiak, A. und Zboray, B. Wertbestimmung von Insulin 78.
- Staufer, R. Bestimmung von Kohlenoxyd 88.
- Stein, W. siehe Moser, H.
- Steinbrück, R. Quantitative Bestimmung von Arsen nach Gutzeit 295.
- Steinhäuser, K. Bestimmung von Gas in Aluminium nach dem Heißextraktionsverfahren 214.
- Stiepel, C. siehe Bergell.

- Stoldt, W. Einfluß der Kurzzeit-Erhitzung auf die diastatische Kraft der Milch 65.
- Strohecker, R., Vaubel, R. und Breitwieser, K. Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure und ihre Anwendung auf Wasser und Mineralwasser 1.
- Stubbs, J. R. siehe Elsdon, G. D.
- Stumpf, L. F. siehe Bassett, L. G.
- Subbarow, Y. siehe Fiske, C. H.
- Sunawala, S. D. und Krishnaswami, K. R. Bestimmung des Kaliums als Kobaltinitritverbindung 214.
- Sykes, C. H. Bestimmung des Nitroglycerins in Tabletten 78.
- Szádeczky-Kardoss, E. siehe Vendl, M.
- Szél, J. siehe Jendrassik, L.
- Szimkin, J. siehe Better, E. J.
- Täufel, K. siehe Diemair, W.
- Täufel, K., Thaler, H. und de Mingo, M. Bestimmung der Acetylzahl von Fetten 381.
- Tananaeff, N. A. und Budkewitsch, A. A. Zum Nachweis des Oxalat-Ions 353.
- Tananaeff, N. A. und Buitschkoff, M. K. Zur Frage der schnellen gravimetrischen Bestimmung der Kieselsäure 349.
- Tarassuk, N. P. siehe Richardson, G. A.
- Tartarini, G. Bildung gefärbter komplexer Verbindungen von Kupfer II-Salzen mit *aa*-Dipyridyl und Phenantrolin 366.
- Tavernier, J. siehe Warcollier, G.
- Tettamanzi, A. Schnellbestimmungsmethode für Kupfer 220.
- Thaler, H. siehe Täufel, K.
- Thiel, A. Eine neue hochbeständige Graulösung (Graulösung 1933) für die Verwendung bei der Absolutcolorimetrie 38. — Colorimetrische Meßverfahren 161.
- Thiel, A. und Peter, O. Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie. 12. Mitteilung: Die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens 161.
- Thompson, J. J. siehe Willard, H. H.
- Thompson, Th. G. und Wilson, Th. L. Vorkommen und Bestimmung von Mangan in Seewasser 139.
- Thomson, J. C. Gerät für die Bestimmung der Hygroskopizität von Nitrocellulosepulvern 434.
- Thor, C. J. B. Eine sich selbsttätig füllende Pipette für das Umfüllen heißer Lösungen 277.
- Thormann, K. siehe Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik 119.
- Tilman, J. Untersuchung der konsistenten Fette auf ihren Gehalt an Mineralöl, Seifen, freien und gebundenen Kalk und Wasser sowie auf ihren Schmelzpunkt 74.
- Timofejeff, K. N. Bestimmung von Kieselsäure unter Zusatz von Gelatine 350.
- Toeldte, W. Abspaltung von Stickoxyden bei mangelnder Lichtechtheit von Nitrocellulose in Lacken 239.
- Tommila, E. Gelbfärbung von Wismutlösungen durch Alkalirhodanid 367.
- Tomula, E. S. Über die Bestimmung des Chlorats und Perchlorats bei Vorhandensein großer Nitratmengen 427.
- Tomula, E. S. und Pelkonen, K. Bestimmung von Perchlorat bei Gegenwart von Nitraten 428.
- Toptschijewa, N. K. Bestimmung kleiner Mengen Carbonat-Ion 47.
- Tresh, J. C. Wirkung der Kieselsäure auf die Löslichkeit des Bleis in Wasser 9.
- Troy, H. C. und Sharp, P. F. Nachweis von Milchsäure in Milch und Rahm 230.
- Tschepelewetzki, M. L. siehe Blacher, G. S.
- Tschernajewa, J. I. und Krassnowskaja, R. W. Bestimmung von Kalium 215.
- Tschernow, G. I. und Ssobolew, B. N. Bestimmung des Schwefelgehaltes von Erdölprodukten nach der Lampenmethode 237.
- Tschopp, Emilio siehe Tschopp, Ernst.
- Tschopp, Ernst und Tschopp, Emilio. Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau und quantitative Bestimmung von Phosphat- neben Silicat- und Arsenat-Ionen in der Biologie 49.
- Tseng, C. L. und Hu, M. Sublimationsapparat 282. — Brenner für einfache Glasblasearbeiten 435.

- Tsuji, Y. siehe Itano, A.
 Turbin, L. Untersuchungen über den Titer von Fettgemischen 309.
- Umbrecht, J. siehe Mezger, O.
 Unmack, Augusta. Verwendbarkeit der Chinhydronelektrode für Fett-emulsionen 384.
 Urban, F. Selbstregistrierendes Mikroosmometer für die Messung der osmotischen Drucke von Kolloiden 433.
- Vanino, L. Hydrolytische Spaltung des basischen Wismutcarbonatniederschlags bei längerem Auswaschen mit Wasser 186.
 Vanino, L. und Zumbusch, Emilie. Hydrolytische Spaltung des basischen Wismutcarbonatniederschlags bei langem Auswaschen mit Wasser 186.
 Vassiliou, A. Nachweis von Jodat neben Chlorat und Bromat 369.
 Vaubel, R. siehe Strohecker, R.
 Vegezzi, G. und Haller, P. Bestimmung der Aldehyde und des Furfurols in Feinsprit (Trois six) und in Branntwein 298.
 Veil, Suzanne. Unterscheidung von Zink und Cadmium 368.
 Velulescu, A. J. siehe Atanasiu, J. A.
 Vellinger, E. Verwendung der Antimonelektrode für die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei acidimetrischen Titrationen in wäßriger oder organischer Lösung 290.
 Vendl, M. und Szádeczky-Kardoss, E. Einfluß des sogenannten grundsätzlichen Fehlers der mechanischen Analyse nach dem Odén-schen Prinzip 42.
 Verver, C. G. Bestimmung des Trübungspunktes von dunklen Ölen z. B. in Dieseltreibölen 73.
 Vetter, K. E. siehe Agde, G.
 Vickery, H. B. und Pucher, G. W. Kondensation größerer Dampf-mengen 280.
 Viehl, K. Bestimmung von Sulfidschwefel in Abwasser 135.
 Villiger, V. siehe v. Baeyer, A.
 Vles, S. E. Bestimmungen der Geschwindigkeit der Hydrolyse von Säureanhydriden 363.
 Vodret, F. L. Herstellung einer Chinhydronmikroelektrode 288.
- Voelcker, E. Chemische und bakteriologische Wasseruntersuchung 141.
 Volkart, Helene siehe Mohler, H.
 Volmar, J. und Mathis. Beeinflussung des Fluoreszenzvermögens von Uranyl-Ionen durch Ionen verschiedenster Art 38.
 Voříšek, J. Abänderung des Geißlerschen Apparats zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Carbonaten 431.
 Vorländer, D. und Gohdes, W. Die Allgegenwart von Stickoxyden 322, 392, 416.
 Voyatzakis, E. Maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer 219.
 Vřešťál, J. siehe Jílek, A.
- Wachter, A. Bestimmung des Alkaliüberschusses von Hypochloritlösungen 297.
 Wagenaar, M. Über ein neues kristallinisches Blutfarbstoffderivat 417.
 Wagner. Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 258.
 Wagner, H. Nachweis der Wasserdurchlässigkeit von Anstrichen 239.
 Wakefield, H. F. siehe Courtney, R. P.
 Walter, G. siehe Großfeld, J.
 Warcollier, G., Le Moal, A. und Tavernier, J. Isolierung eines auf glycerinhaltigen Nährböden Acrolein erzeugenden Bakteriums aus Apfelweinen 303.
 Warren, F. L. siehe Mays, E. L.
 Wassilieff, A. A. und Martiano, Nina N. Bestimmung der Löslichkeit des Komplexes K_2SiF_6 unter verschiedenen Bedingungen 103. — Bestimmung des Fluors in löslichen und unlöslichen Fluoriden durch seine Abscheidung in Form von K_2SiF_6 und nachträgliche Titration dieses Komplexes 107.
 Wassiljew, A. A. und Schub, M. E. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Antimon in Kupfer 216.
 Wassiljew, N. und Schile, W. Gerät zur Feststellung der Filtrationsgeschwindigkeit und deren Beziehungen zur Qualität des Parafindestillates 73.
 Weber, H. H. Analyse technischer Lösungsmittel 150.
 Weiland, H. siehe Alten, F.

- Weiland, H. J. siehe Gubelmann, I.
 Weiner, R. Elektrolytische Trennung des Zinks von Eisen 436.
 Weinstein, P. Nachweis der Kurzzeiterhitzung der Milch 65.
 Weisberg, H. siehe Lehrman, L.
 Weissberger, A. und Proskauer, E. Organic Solvents Physical Constants and Methods of Purification 121.
 Weisselberg, K. Trennung von harzartigen und öligen Stoffen 73.
 Wells, P. A., May, O. E. und Senseman, C. E. Absorptionsgefäß für die Kohlenstoffbestimmung in organischen Materialien durch Naßverbrennung 283.
 v. Wentzky und Petersheyde, Dagmar siehe Pawletta, A.
 Wenzel, R. N. Zusammensetzung von Fettsäuregemischen 307. — Untersuchung von Fettsäuregemischen auf die einzelnen Fettsäuren 307.
 Werkman, C. H. siehe Stahly, G. L.
 Werner, O. Vorrichtung zur automatischen ständigen Veränderung der Temperatur von elektrischen Öfen 275.
 Westermann, I. Verhalten der Edelmetalle in Oxydschmelzen 373.
 Wewers, H. Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen 461.
 Weyl, W. siehe Fischer, Hellmut.
 White, W. P. Geräte zum Konstanthalten der Temperatur von Thermoelementen 436.
 Wick, R. M. Bestimmung des Ammoniaks wäßriger Cyanwasserstofflösungen 317.
 Wiegand, J. A. Bestimmung von Blei in Trinkwasser 13.
 Willard, H. H. und Thompson, J. J. Nachweis von Perjodat neben Jodat durch Wismutnitrat 369.
 Willberg, B. Bestimmung von Blei in Trinkwasser 17, 140.
 Wilson, Th. L. siehe Thompson, Th. G.
 Winkler, L. W. Bestimmung des Reduktionsvermögens der verunreinigten Luft 183.
 Wirth III, Ch. siehe Egloff, G.
 Zonew und Kochanewski. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Ölsamen 310.
 Witte, Kl. siehe Meisenheimer, J.
 Wladimirow, L. W., Lobanow, L. und Borissowa, S. S. Nephelometrische Bestimmung von SO_4 in sauren Auszügen 48.
 Wolarowitsch, M. P. Bestimmung der Viscosität und Plastizität von geschmolzenen Schlacken und Gesteinen 313.
 Wolesensky, E. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Gummi 235.
 Wolinetz, M. J. siehe Schukowskaja, S. S.
 Woodward, R. B. siehe Hall, W. T.
 Wooten, L. A. und Ruehle, A. E. Fehlerquelle bei acidimetrischen Titrationsen in nichtwäßriger Lösung 200.
 Working, E. B. Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Mehl 224.
 Young, D. W. siehe Mc Hargue, J. S.
 Young, J. W. Geteiltes Titrationsgefäß 280.
 Žák, J. siehe Žáková, J.
 Žáková, J. und Žák, J. Bestimmung des Ausmahlungsgrades aus der elektrischen Leitfähigkeit wäßriger Mehlauszüge 227.
 Zander, E. Herkunftsbestimmung von Honig 148.
 Zawadzki, J. siehe Bruner, L.
 Zboray, B. siehe Stasiak, A.
 v. Zeerleder, A. Verfahren zur Unterscheidung der drei Gruppen: Reinaluminium, kupferfreie Aluminiumlegierung und kupferhaltige Aluminiumlegierung 213.
 Zetzmänn, H. J. Verwendung von Photozellen für Temperaturmessungen 359.
 Zieber, B. siehe Anding jun., C. E.
 Ziegler, N. A. Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Ferroxyd, Kieselsäure, Titansäure und Tonerde im Graphittiegel 131.
 Ziegler-Wellmann, Marianne. Feinwaage für Wägungen bis herab zu 1 γ 284.
 Ziener. Anforderungen an Wasserstrahlpumpen 276.
 Zuckerkandl, F. und Messiner-Klebermass, Luise. Colorimetrische Bestimmung von Glucosamin und Chondrosamin 376.
 Zumbusch, Emilie siehe Vanino, L.
 Zwecker, O. siehe Büll, R.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

- Abdestillieren niedrig siedender Anteile aus Flüssigkeitsgemischen, kontinuierlich arbeitende Apparatur 39.
- Abfüllen von Säuren, Abfüllgerät 276.
- Abfüllgerät zum Abfüllen und Abmessen von Säuren 276.
- Abietinsäure, Nachweis 159.
- Abmessen von Säuren, Abfüllgerät 276.
- Absolutcolorimetrie, Grundlagen und Anwendungen 161. — Verwendung einer hochbeständigen Graulösung 38.
- Absorptionsgefäß für die Kohlenstoffbestimmung in organischen Materialien durch Naßverbrennung 283.
- Abwässer, Bestimmung, der Phosphorsäure 52; des Sulfidschwefels 135; der Oxydierbarkeit 138; von Phenol 141.
- Acetate, Bestimmung von Chloriden 39.
- Acetat-Essigsäure-Pufferlösungen, colorimetrische, elektrometrische und katalytische Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 287.
- Acetat-Ion, Nachweis 365.
- Aceton, Bestimmung, in Gärungsflüssigkeiten 301; in Methylalkohol 62.
- Aceton-Hämin als Beweis für die Anwesenheit von Blut 417.
- Acetylcholin, Reaktion 78.
- Acetylendichlorid, Farbreaktion 151.
- Acetylglykolsäureanionen, Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Hydroxyl-Ionen 363.
- Acetylzahl, Bestimmung in Fetten 381, 382. — Definition 382.
- Acidimetrische Titrationen in nichtwäßriger Lösung, Fehlerquelle 200.
- Acidität, Bestimmung in dunklen Erdölprodukten 237; elektrometrische Bestimmung in Ölen 310.
- Ackerböden, Einfluß von Bewässerung und Bebauung auf den NaCl-Gehalt 205.
- Acrolein, Nachweis in Äpfelweinen 303.
- Adalin, Unterscheidung von Bromural 463.
- Adenosintriphosphat, Bestimmung in biologischem Material 55.
- Adenyl-Pyrophosphorsäure, Bestimmung in biologischem Material 55.
- Adhäsionsvermögen getrockneter Filme, Bestimmung 123.
- Äpfelweine, Nachweis von Acrolein 303.
- Äthylalkohol, Bestimmung, in Gemischen mit Aceton und seinen Homologen 63; in Gärungsflüssigkeiten 301. — Siehe auch unter Alkohol.
- Äthylbromid, Nachweis 375.
- Äthylendichlorid, Farbreaktion 151.
- Äthylvanillin, Konstanten und Bestimmung 445.
- Agar-Agar, Reaktionen 456. — Untersuchung 455.
- Akaziensamenextrakt, Reaktionen 456. — Untersuchungen 455.
- Albertol, Reaktion 154.
- Aldehyde, colorimetrische Bestimmung in Feinsprit und in Branntwein 298.
- Aldehyd - Phenol - Kondensationsprodukte, Ersatz für Naturschellack bei Polituren und Politurlacken 157.
- Alkalien, Bestimmung 214.
- Alkaliüberschuß von Hypochloritlösungen, Bestimmung 297.
- Alkaloide, Farbreaktionen 462.
- Alkaloidsalze. Colorimetrische und elektrometrische Bestimmung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration der wäßrigen Lösungen einiger Alkaloidsalze in Abhängigkeit von der Salzkonzentration 292.

- Alkohol, Bestimmung, in Alkohol-Kohlenwasserstoffgemischen 153; in Chloroform 39; acetonhaltiger, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen 300. — Siehe auch unter Äthylalkohol.
- Alkohol-Benzin-Wasser, Verteilungsgleichgewicht 152.
- Alkohole, Bestimmung von Hydroxylgruppen durch Benzoylierung in Tetrahydronaphthalin (Tetralin)-Lösungen bei hohen Temperaturen 61.
- Alkoholische Flüssigkeiten, Bestimmung der Esterzahl 452.
- Alkoholische Getränke, Bestimmung von Isopropylalkohol 302.
- Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemische, Bestimmung von Alkohol 153.
- Allylsenöl, Bestimmung im Senfmehl 449.
- Aluminium, Reaktion mit Calciumferrocyanid 210. — Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 365; spektroskopischer Nachweis in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Nachweis und Bestimmung 210. — Bestimmung, von Gas nach dem Heißextraktionsverfahren 214; in Aluminiumbronze 211; im Stahl 212; in Tonen und Schamotten 75; spektrographische Bestimmung in Mineralwässern 213. — Fällung, mit Hydrazincarbonat 211; mit Oxychinolin in Eisenlegierungen 211. — Trennung, von Blei 117; von Beryllium 211; von Kobalt und Nickel 211.
- Aluminiumbronze, Bestimmung von Aluminium 211.
- Aluminiumlegierungen, kupferhaltige und kupferfreie, Unterscheidung von Reinaluminium 213. — Ritzhärteprüfung 214.
- Aluminiumwalzdraht, Bestimmung von Kupferflittern 221.
- Amide, Bestimmung in der Rübe 449.
- Amine, primäre aromatische, Reaktion mit Photopyridin 335. — Bestimmung in Nahrungsmitteln 450.
- Aminosäuren, Bestimmung, in der Rübe 449; im Wasser des Züricher Sees 133.
- Ammoniak, Bestimmung, in wäßrigen Cyanwasserstofflösungen 317; in Luft 259; in Nahrungsmitteln 450; im Wasser des Züricher Sees 133. — Gerät zur Bestimmung des Ammoniaks in konzentrierten Lösungen 432.
- Ammoniaksalze, Entfernung durch Formaldehyd im qualitativen und quantitativen Analysengang 362.
- Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Meerwasser 447.
- Ammonsulfidniederschlag, Trennung zum Nachweis der gewöhnlichen Glieder mit organischen Reagenzien 364.
- Ampullenlösungen von Natriumarsenat, Bestimmung von Phenol 77.
- Anästhesin, Reaktionen 462.
- Analyse, thermische 360. — Mechanische, Einfluß des sogenannten grundsätzlichen Fehlers 42. — Qualitative, Anwendung der künstlichen Höhensonne — Original Hanau 334.
- Analysengang, qualitativer und quantitativer, Entfernung von Ammoniaksalzen durch Formaldehyd 362.
- Analysenwaagen, Luftdämpfungseinrichtung 284.
- Anchovispaste, Zusammensetzung 145.
- Anionen, Nachweis 365. — Zweiwertige, potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Anodenschlamm, Bestimmung von Tellur 45.
- Anstriche, Nachweis der Wasserdurchlässigkeit 239. — Untersuchung 158.
- Anthrazit, Apparat zur Probeentnahme für Qualitätsbestimmungen 76.
- Anticorrosal, Unterscheidung von Reinaluminium 214.
- Antifebrin, Farbreaktion 461.
- Antimon, spektroskopische Bestimmungen in Bleimänteln der Luftpumpe 313; volumetrische Bestimmung in kupferreichen Legierungen mit Permanganat 216; colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen in Kupfer 216.
- Antimonelektrode, Untersuchung von Erdreich und Schwefelwasserstoff enthaltenden Wässern 289. — Verwendung, bei Säure-Lauge-Titrationen 199; für Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 289, 290; zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei acidimetrischen Titrationen in wäßriger oder organischer Lösung 290

- Antimonhaltige Erze, Bestimmung von Blei 217.
- Antipyrin, Farbreaktion 461.
- Apatite, Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten aus flottierten Apatiten 317.
- Arecolin, Reaktionen 463.
- Arsen, spektroskopischer Nachweis in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Prüfung von Gebrauchsgegenständen auf Arsenfreiheit 448. — Bestimmung, mit Mercurochlorid 292, 294; in Schwefelsäure 39. — Trennung von Selen und Tellur 295. — Apparate zum Nachweis und zur Bestimmung nach dem Verfahren von Gutzeit 295.
- Arsensäure, Nachweis 365.
- Arsine, Gerät zum Nachweis 431.
- Arsinoxyde, Bildung von Komplexen mit Thioglykolanilid zur Bestimmung des Molekulargewichts von Arsinsäuren 363.
- Arsinsäure, Bestimmung des Molekulargewichts 363.
- Asche, Bestimmung, von ungesalzene[m] Brot 226; in Müllereiprodukten 225; in mageren Kohlen und Koks 75.
- Asphalte, Bestimmung der Herkunft 123.
- Atropin, schwefelsaures, Farbreaktion 462.
- Auswuchsschädigungen von Roggen und Weizen, Bestimmung 228.
- Auszüge, saure, nephelometrische Bestimmung von Sulfat 48; wäßrige, von Superphosphaten und phosphorsauren Kalken, acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 316.
- Avertin, Reaktion 78.
- Avinoal, Unterscheidung von Rein-aluminium 214.
- Backversuch, Anordnung 224.
- Backwaren, Identifizierung des Fettes 380.
- Bakterienemulsionen, Bestimmung des Wasserstoffexponenten 287.
- Barium, Farbreaktion in Wässern 133. — Colorimetrische Bestimmung in Wässern 134. — Ausfällung mit dem Schwefelwasserstoffniederschlag 368. — Trennung von Blei 117.
- Bariumoxalat, Löslichkeit in Säuren 195.
- Basen, Bestimmung in Carbolineum 237.
- Baumwollsaatmehl, Extraktion von Gossypol 383.
- Baumwollsaamenöl, Nachweis 311.
- Bebauung von Ackerböden, Einfluß auf den NaCl-Gehalt 205.
- Benzaldehyd, Bestimmung kleiner Mengen Chlor 377.
- Benzin 238.
- Benzin-Alkohol-Wasser, Verteilungsgleichgewicht 152.
- Benzinkohlenwasserstoffe, Bestimmung des Harzes 238.
- Benzoessäure, Verwendung als Standardsubstanz für calorimetrische Messungen 360.
- Benzoylsuperoxyd, Bestimmung in Mehl 225.
- Benzylalkohol, Bestimmung kleiner Mengen 60.
- 2-Benzylpyridin, Herstellung und Verwendung als Reagens auf schweflige Säure, Zinn und Titantrichlorid 336.
- Benzylsalicylat, Unterscheidung von Methylsalicylat 452.
- Beryllium, Trennung von Aluminium 211.
- Betain, Reaktion 464.
- Bewässerung von Ackerböden, Einfluß auf den NaCl-Gehalt 205.
- Bichromat, potentiometrische Titration, mit Sulfit 345; mit Sulfoxylat 348.
- Bier, Bestimmung der Kohlensäure 454. — Untersuchung 454.
- Biologische Flüssigkeiten, Messung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration mit der Glas- und Wasserstoffelektrode 288.
- Biologisches Material, Bestimmung des Phosphat-Ions 54.
- Biologische Systeme, Gerät zur Untersuchung des Redoxpotentials 364.
- Blei, Erkennung in Staubpräparaten 314. — Bestimmung, von Spuren in Trinkwasser 13; in Trinkwasser 140; in antimon- und zinnhaltigen Erzen 217; spektroskopische Bestimmung in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Colorimetrische Titration als Bleisulfid 17. — Trennung, von anderen Kationen nach dem Chromatverfahren 113; von Kupfer 114; von Nickel 115; von Silber 116; von Calcium 116; von Barium 117; von Mangan, Zink, Cadmium, Strontium, Eisen III und Aluminium 117. — Elektrischer Beleuchtungsapparat zur Bestimmung 19.

- Bleicherde, Beurteilung 312.
- Bleichlauge, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 287.
- Bleissigserum, Bestimmung in Milch 67.
- Bleimäntel der Luftkabel, spektroskopische Kontrolle 313.
- Blut, Nachweis 417. — Bestimmung der Phosphorsäure 58; strömendes, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Wasserstoff-elektrode 291.
- Blutfarbstoffderivat, krystallinisches (Aceton-Hämin) 417.
- Blutmehl, Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins 461.
- Boden, colorimetrische Bestimmung, der Phosphorsäure 56; von Nitrat 318.
- Bodenextrakte, Untersuchung mittels mit Metall überzogenen Glas-Chinhydronelektroden 289.
- Bodenkörper, Laboratoriumsapparaturen für Reaktionen zwischen Bodenkörper, Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen 275.
- Bonificateur pour alkool, Untersuchung 300.
- Borsäure, Nachweis 365.
- Bouillonwürfel, Nachweis von Gelatine 146.
- Branntwein, Bestimmung der Aldehyde und des Furfurols 298.
- Brenneigenschaften von Gasen, Gerät zur Messung 459.
- Brenner für Glasblasearbeiten 435.
- Brenngase, Gerät zum Messen der Eigenschaften 459.
- Brennstoffe, feste, Bestimmung des Gesamtschwefels 458. — Schwelapparat 458.
- Brom, Nachweis 208. — Maßanalytische Bestimmung mit Mercuro-nitrat 207, 208; potentiometrische Bestimmung mit Thiosulfat 200.
- Bromate, qualitative Reaktion 269. — Nachweis in Kaliumbromid 271. — Bestimmung in Mehlen 226; potentiometrische Bestimmung mit Thio-sulfat 200.
- Brom-Ion, Nachweis 365.
- Bromural, Unterscheidung von Adalin 463.
- Brot, Bestimmung der löslichen Stoffe 228; ungesalzene, Bestimmung der Asche 226.
- Brunnenwasser, stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure 10.
- Bürette für katalytische Reaktionen zwischen regelbaren Flüssigkeits- und Gasmengen 276.
- Butter, Nachweis von Fremdfetten 384. — Schwefligsäurezahl 384.
- Butterfett, Bestimmung in Speisefettmischungen 147. — Verseifungszahl 379. — Gehalt an Isoölsäure 380.
- Buttermilch, Nachweis von Gelatine 68.
- Butylalkohol, Bestimmung in Gärungsflüssigkeiten 301.
- Cadmium, Schnellelektrolyse 436. — Unterscheidung von Zink 368. — Trennung von Blei 117; elektrolytische Trennung von Zink 436.
- Calcium, Farbreaktion in Wässern 133. — Bestimmung, im Kakaokern 143; im Wasser des Züricher Sees 133; colorimetrische Bestimmung in Wässern 134. — Trennung von Blei 116.
- Calciumferrocyanid, Verwendung als Reagens auf Aluminium 210.
- Calciumoxalat, Löslichkeit in Säuren 195.
- Calorimetrie 360.
- Calorimetrische Messungen, Verbrennungswärme von Benzoesäure als Standard 360.
- Carbide, Kolloidal-physikalisch-chemische Abtrennung der von Carbid-ten aus Stählen ausgeschiedenen Schlackeneinschlüsse 314.
- Carbolineum, rohes und unlösliches, Untersuchung 237. — Bestimmung, des Phenol- und Basengehaltes 237; der Kohlenwasserstoffe 238.
- Carbonate, Abänderung des Geißler-schen Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 431.
- Carbonat-Ion, Bestimmung kleiner Mengen 47. — Potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Carotin, Bestimmung zur Erfassung des Gehaltes von Vitamin A in Lebensmitteln 149.
- Carvacrol, Reaktion mit Antimon-pentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Cellophan, Verwendung zur Feuchtigkeitsmessung 363. — Hygroskopisches Verhalten und Verwendung zur Herstellung von Gewichtshygrometern 364.

- Cetylpyridiniumbromid, Einwirkung auf Indikatoren 362.
- Cetyltrimethylammoniumjodid, Einwirkung auf Indikatoren 363.
- Chemisch-klimatologische Luftuntersuchungen, Entnahmeapparatur 166.
- Chilesalpeter, Bestimmung des Perchlorats 429.
- Chinhydronelektrode, Verwendung, zur Untersuchung von Fettemulsionen 384; zur Untersuchung geringer Flüssigkeitsmengen 288.
- Chinhydronmikroelektrode, Herstellung 288.
- Chinin, Bestimmung in Schokoladepätzchen 144.
- Chinoin, Farbreaktion 462.
- Chlor, Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen im Wasser 139. — Bestimmung, in roher und vergifteter Luft 321, 385, 400; kleiner Mengen in Benzaldehyd des Handels 377; maßanalytische Bestimmung mit Mercuronitrat 207, 208; aktives, Bestimmung mittels eines kombinierten Reagenses 296. — Ausschaltung falscher Chlorproben bei der Bestimmung in Wasser 139. — Gerät zum Nachweis von Chlor neben Phosgen 431. — Wirkung des Eisens bei der Bestimmung in Wasser 447.
- Chlorat-Ion, Nachweis 365. — Bestimmung neben großen Nitratmengen 427.
- Chloride, Bestimmung, in Acetaten 39; im Kakaokern 143; elektrometrische Bestimmung in Pflanzenaschen- und -säften 205.
- Chlor-Ion, Nachweis 365.
- Chlorkautschuk, Bestimmung in Lackprodukten 157.
- p-Chlor-m-kresol, Reaktion 78.
- Chloroform, Farbreaktion 151. — Bestimmung von freier Salzsäure und Alkohol 39.
- Chlorthymol, Reaktion 78.
- Chlorwasserstoff, Bestimmung in Luft 259.
- Chlorxylenol, Reaktion 78.
- Chlorzahl, Bestimmung in Wasser 138.
- Chondrosamin, colorimetrische Bestimmung 376.
- Chrom, Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 365; spektroskopischer Nachweis in Stählen 313.
- Chrommolybdänstähle, Bestimmung von Molybdän 45.
- Chromnickelthermoelemente, Widerstandsfähigkeit beim Eintauchen in Bronze und Messing 359.
- Chrom-Vanadin-Molybdänstähle, Bestimmung von Molybdän 45.
- Citronenessig, Beurteilung 450.
- Citronensäure, Bestimmung in Milch 68. — Einfluß auf die titrierbare Säure und Wasserstoff-Ionen-Konzentration von gefrorenen Süßspeisen 448.
- Clupein, elektrometrische Bestimmung 206.
- Cocosfett, Nachweis in Speisefettgemischen 148. — Schwefligsäurezahl 384.
- Colorimeter, lichtelektrisches zur Bestimmung von Furfurol und Methylalkohol 299, 300.
- Colorimetrie 38.
- Cottagekäse, Nachweis von Gelatine 68.
- Cyanwasserstoff, Gerät zum Nachweis 431.
- Cyanwasserstofflösungen, wäßrige, Bestimmung von Ammoniak 317.
- Cyanwasserstoffsäure, Nachweis 365.
- Dampf, Kondensation größerer Mengen 280.
- Destillation 39. — Fraktionierte unter vermindertem Druck, Verwendung einer Kolonne 40.
- Deuteriumoxyd, Elektrolysierapparat zur Herstellung 435.
- Diazostickstoff, Bestimmung 336.
- Dibrombernsteinsäureanionen, Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Reaktionen mit Hydroxyl-Ionen 363.
- Dichteänderungen, von Flüssigkeiten, Messung 358; von Wasser, Messung 358.
- Dichtebestimmung 357.
- Dichteunterschiede, Bestimmung in Wasser 358.
- Dielektrizitätskonstante, Messung mit dem Dielekometer 123.
- Dieseltreiböle, Bestimmung des Trübungspunktes 73.
- Differential-Druckregelvorrichtung für Vakuumdestillationen 282.
- Dijod-1-Thyrosin, Reaktion 78.
- Dinitrobenzole, Untersuchung der verschiedenen isomeren Verbindungen mittels der thermischen Analyse 360.
- Dinitronaphthaline, Bestimmung in technischem α -Nitronaphthalin 37.

- aa*-Dipyridyl, Verwendung als Reagens zum Nachweis von Kupferverbindungen 366.
 Dolomit, Bestimmung der Kieselsäure 350.
 Duralumin, Unterscheidung von Reinaluminium 214.
 Edelmetalle, Bestimmung 370. — Verhalten in Oxydschmelzen 373.
 Ei, Bestimmung in Teigwaren und Eierlikör 232. — Berechnung des Gehaltes in Teigwaren 233.
 Eidotter, Bestimmung von Fett 231.
 Eidotterlecithin, Unterscheidung von Pflanzenlecithin in Teigwaren 232.
 Eierlikör, Bestimmung des Eigelbgehaltes 233.
 Eiernudeln, Lecithinrückgang 232.
 Eierprotein von Teigwaren, Berechnung 233.
 Eierteigwaren, colorimetrische Bestimmung der Lecithinphosphorsäure 233. — Lecithinrückgang beim Lagern 232.
 Eigelb, Bestimmung im Eierlikör 233.
 Einbrennemaille, Verwitterungsproben 159.
 Eiscreme, Bestimmung des Fettes 230.
 Eisen, Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 364; spektroskopischer Nachweis in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Erkennung in Staubpräparaten 314. — Absolut-colorimetrische Bestimmung 161; colorimetrische Bestimmung, von Mangan 43; des Siliciums 6; Bestimmung, von Sauerstoff 126, 128, 130, 132; der Sauerstoffverbindungen in festem und flüssigem Eisen 131; im Quark 230; technisches, Bestimmung der Herkunft 123. — Trennung von Blei 117; elektrolytische von Zink 436. Wirkung bei der Bestimmung des Restchlors in Wasser 447.
 Eisenlegierungen, Bestimmung von Aluminium mit Oxychinolin 211.
 Eisessig, Untersuchung mittels mit Metall überzogenen Glas-Chinhydronelektroden 289.
 Eiweißsubstanzen, Bestimmung in Getreidemehlen 224.
 Elektroanalyse 436.
 Elektroden zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration sehr verdünnter Pufferlösungen und von destilliertem Wasser 288.
 Elektrodenbaustoffe für die Wasserstoffelektrode 291.
 Elektrolysierapparate zur Herstellung von Deuteriumoxyd aus Wasser 435.
 Elektrometrische Messungen, KCl-Heber 199.
 Elemente, Nachweis in organischen Verbindungen 374.
 Emailgeschirr, Prüfung auf Koch- und Säurefestigkeit 313.
 Emaille 313. — Lufttrocknende, Verwitterungsproben 159. — Untersuchung 158.
 Emulsionsbildner aus Hülsenfrüchten, Reaktionen 456. — Untersuchung 455.
 Endpunkt, Bestimmung bei Mikrotitrationen 363. — Rechnerische Festlegung des Endpunktes potentiometrischer Bestimmungen 206.
 Enghalsflaschen mit Rührgerät 280.
 Entnahmeapparatur für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen 166.
 Ephedrin, Verhalten gegen selenige Säure, Schwefelsäure, Sulfanilsäure und weingeistige Kali- oder Natronlauge 464.
 Erdboden, Apparat zum Nachweis von Kampfstoffen im Erdboden 431.
 Erdnußöl, Schwefligsäurezahl 311.
 Erdöl 237. — Gerät zum Abdestillieren des Leicht- und Mittelöls 40.
 Erdölprodukte, dunkle, Bestimmung der Acidität 237; des Schwefels 237. — Optische Farbtiefmessungen 70.
 Erze, Bestimmung der Herkunft 123; antimon- und zinnhaltige, Bestimmung von Blei 217.
 Essig, Untersuchung 450. — Fluoreszenz unter der Quarzlampe 450.
 Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen, colorimetrische, elektrometrische und katalytische Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 287.
 Essigsprit, Fluoreszenz unter der Quarzlampe 450.
 Esterzahl, Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten 452.
 Eucalyptol, Farbreaktion 464.
 Extrakt, Bestimmung in der Gerste 452.
 Extraktion von Flüssigkeiten, die schwerer oder leichter sind als das Lösungsmittel, Apparat 281.
 Extraktionsapparat für Fette 281.
 Extraktionsäure hochprozentiger Phosphate, nephelometrische Bestimmung des Sulfats 48.

- Fällungstitrations, Meßergebnisse 199.
 Farben, Untersuchung 158.
 Farbenmittel, Untersuchung über die Abhängigkeit des Kaurikopal-Butanolwertes 157.
 Farbumschläge. Titriergefäß zur leichten Erkennung von Farbumschlägen 432.
 Feinsprit, Bestimmung der Aldehyde und des Furfurols 298.
 Feinwaage für Wägungen bis herab zu 1 γ 284.
 Ferricyanwasserstoffsäure, Nachweis 365.
 Ferrieisen, absolutcolorimetrische Bestimmung 163.
 Ferrocyanwasserstoffsäure, Nachweis 365.
 Ferroeisen, absolutcolorimetrische Bestimmung 165.
 Ferrooxyd, Reduzierbarkeit im Graphittiegel unter Vakuum 131.
 Fette, Identifizierung in Backwaren 380. — Nachweis und Bestimmung der Sauerstoffanlagerungsprodukte 380. — Gehärtete Fette, Nachweis 378. — Bestimmung, der Verdorbenheit 381; der Acetylzahl 381; der Phytosterinester 383; der Kalkseifen 311; in organischen Materialien 312; in Milch 229; in Eiscreme 230; in Käse 231; in Eidotter und Wurst 231; refraktometrische Bestimmung in Kakao und Schokolade 141, 142. — Mikro-Phytosterinacetatprobe 382. — Untersuchung. 378. — Konsistente, Untersuchung auf ihren Gehalt an Mineralöl, Seifen, freiem und gebundenem Kalk und Wasser sowie auf ihren Schmelzpunkt 74. — Apparat, zur Bestimmung in Labcasein 230; zur Schmelzpunktsbestimmung 147. — Extraktionsapparat 281.
 Fettemulsionen, Verwendung der Chindronelektrode zur Untersuchung 384.
 Fettgemische, Titer 309.
 Fettthaltige Präparate, Nachweis von Nitrokörpern 80. — Bestimmung von Nitroglycerin 79.
 Fettsäuregemische, Bestimmung der Ölsäure 307. — Zusammensetzung 306. — Gehalt an Stearinsäure 307. — Untersuchung auf die einzelnen Fettsäuren 307.
 Fettsäuren, Bestimmung, in Fettsäuregemischen 307; in Stearinpech 308.
 Feuchtigkeit, Bestimmung, in fetten Ölen 309; in Ölsamen 310; in Rohkautschuk 234.
 Feuchtigkeitmessung mit Hilfe von Cellophan 363.
 Fichtenharz, Nachweis und Bestimmung in verschiedenen Gemischen 154.
 Filme, getrocknete, Bestimmung des Adhäsionsvermögens 123.
 Filmverdampfung, Gerät 433.
 Firnisse, Bestimmung der Lösungseigenschaften flüchtiger Verdünnungsmittel 239.
 Fischkonserven, Nachweis von Formaldehyd 145. — Untersuchung 144.
 Fischmehle, fettreiche, Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins 461.
 Fischöle, Nachweis 384.
 Fischpasten, Zusammensetzung 144.
 Flammentemperaturen, Bestimmung 359.
 Fleisch, Bestimmung von Fett 231.
 Fleischextrakt, Unterscheidung von Hefeextrakt 452.
 Flüchtigkeitsszahl zur Ermittlung des Gehaltes an wasserdampf-flüchtigen Stoffen im Wasser 141.
 Flüssigkeiten, viscose und luftempfindliche, Bestimmung mit Hilfe einer Rekordspritze als Zulaufbürette 277; alkoholische, Bestimmung der Esterzahl 452. — Biologische, Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glas- und Wasserstoffelektrode 288. — Messung kleiner Dichteänderungen 358. — Untersuchung nach der Schlierenprobe zur Reinheitsprüfung 360. — Verwendung von Glasbechern aus gesintertem Glas für eine feine Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten 278. — Laboratoriumsapparaturen für Reaktionen zwischen Bodenkörpern, Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen 275. — Niederschläge, Staub und Schmutzteile enthaltende, Heber zum Abhebern 278. — Apparatur, zur Extraktion von Flüssigkeiten, die schwerer oder leichter sind als das Lösungsmittel 281; zur konstanten gleichzeitigen Entnahme gleicher Mengen von Flüssigkeiten 433.
 Flüssigkeitsgemische. Kontinuierlich arbeitende Apparatur für das Abdestillieren niedrig siedender Anteile aus Flüssigkeitsgemischen 39.

- Flüssigkeitsmengen, Bürette für katalytische Reaktionen zwischen Flüssigkeits- und Gasmengen 276.
- Fluor, Bestimmung, in löslichen und unlöslichen Fluoriden durch Abscheidung von Kaliumsilicofluorid und Titration des Komplexes 107. — Gehalt in französischen Mineralwässern 447.
- Fluoride, lösliche und unlösliche, Bestimmung des Fluors 107.
- Fluorwasserstoffsäure, Nachweis 365.
- Formaldehyd, Nachweis in Fischkonserven 145. — Anwendung zur Entfernung von Ammoniaksalzen im qualitativen und quantitativen Analysengang 362.
- Fremdfett, Nachweis, in Kakao-butter 383; in Butter 384.
- Frischhaltungsmittel, Untersuchung 144.
- Frischheit der Milch, Bestimmung 67.
- Fruchtsaftauszüge, Bestimmung der Gelierkraft 150.
- Früchte, Bestimmung von Saccharose 143.
- Furfurol, colorimetrische Bestimmung, mit dem lichtelektrischen Colorimeter 299, 300; in Feinsprit und in Branntwein 298.
- Futter, phosphathaltiges, Bestimmung der Phosphorsäure 58.
- Futtermittel, colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 58.
- Gärkraft, Feststellung durch die Göttinger Weizenqualitätsprüfmethode 222. — Beziehungen zwischen Feinheitgrad und Backfähigkeit, insbesondere der Gärkraft der Weizenmehle 223.
- Gärungsflüssigkeiten, Bestimmung von Aceton, Äthyl-, Butyl- und Isopropylalkohol 301.
- Gallium, Nachweis kleiner Mengen mit Chinizarin 215.
- Garnelenpaste, Zusammensetzung 145.
- Gase, Bestimmung, von Spuren in Luft mit dem Waschrohr nach H. Cauer 258; in Aluminium nach dem Heißextraktionsverfahren 214. — Gerät zur Messung der Brenneigenschaften 459. — Laboratoriumsapparaturen für Reaktionen zwischen Bodenkörpern, Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen 275. — Verwendung von Glas-bechern aus gesintertem Glas für eine feine Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten 278.
- Gaskampfstoffe, Geräte zum Nachweis 431.
- Gasmengen, Bürette für katalytische Reaktionen zwischen Flüssigkeits- und Gasmengen 276.
- Gasreinigung, Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Reinigungsmasse 456.
- Gasumsetzungen, Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit 123.
- Gebrauchsgegenstände, Prüfung auf Arsenfreiheit 448.
- Gebrauchswasser, absolutcolorimetrische Bestimmung des Ferrieisens 163.
- Gefrierpunkt von Milch, Bestimmung 66. — Apparate zur Bestimmung 65.
- Gefrierpunktserniedrigung von Milch, Bestimmung zur Beurteilung von Milchwässerungen 66.
- Gegenstände, technische, spektroskopische Kontrolle 313.
- Gelatine, Nachweis, in Buttermilch und Cottagekäse 68; in Bouillonwürfeln 146. — Bestimmung in Rahmeis 146. — Hydrolysierte Gelatine, Kreatininreaktion mit Pikrinsäure und Natronlauge 146. — Gelatinegehalt des Papiers als Ursache des Einflusses von Ultraviolettlicht auf Papier 454.
- Gelierkraft von Fruchtsaftauszügen 150.
- Genußmittel, Bestimmung von Stickstoff 306.
- Gerät zur Herstellung eines Wassers von kleinster spezifischer Leitfähigkeit 279.
- Gerinnung von Milch, Einfluß einiger Faktoren 230.
- Gerste, Bestimmung, des Extraktgehaltes 452; der löslichen Stoffe 228.
- Gesteine, Bestimmung der Viscosität und Plastizität 313.
- Getränke, alkoholische, Bestimmung von Isopropylalkohol 302.
- Getreide, Bestimmung der Backfähigkeit 223; Mikrobestimmung des Stickstoffs 228.
- Getreidearten, Mikrobestimmung des Stickstoffs 228.
- Getreidechemie, Bedeutung des absoluten und des gewöhnlichen spez. Gewichts 357. — Apparatur zur Bestimmung 358.

- Getreidemehl, Bestimmung der Eiweißsubstanzen 224.
- Getreidemuster, Laboratoriumsmühle (Mahlautomat) zur Herstellung einer bestimmten Mehlmenge aus einem Getreidemuster 277.
- Getreideprodukte, Bestimmung der Stärke 228.
- Gewichtshygrometer, Herstellung unter Verwendung von Cellophan 364.
- Gifte, flüchtige, Entnahmeapparatur 173.
- Glas, Bestimmung, der Oberfläche von in homogener Verteilung radioaktive Substanzen enthaltendem Glas 124; der Kieselsäure 351; der löslichen Kieselsäure 315. — Gerichtliche Untersuchung 240. — Arsenfreies Glas 81.
- Glasbecher, Herstellung aus gesintertem Glas 278, 279.
- Glasblasearbeiten, Brenner 435.
- Glas-Chinhydronelektrode, mit Metall überzogene, zur Untersuchung von Bodenextrakten sowie für Lösungen von Salzsäure, Eisessig und Kupfersulfat 289.
- Glaselektrode zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, von Hypochloritlösungen 287; von biologischem Material 288; von verdünnten Pufferlösungen und von destilliertem Wasser 288.
- Glasfiltertiegel mit umgebogenem Rand für Schnellfiltrationen in der qualitativen Analyse 278.
- Glasgeräte aus arsenfreiem Glas 81.
- Glassplitter, gerichtliche Untersuchung 240.
- Glasstücke, gerichtliche Untersuchung 240.
- Gladin-Gluteninverhältnis im Kleber verschiedener Qualität 224.
- Glucosamin, colorimetrische Bestimmung 376.
- Glycerinphosphate, Bestimmung der Phosphorsäure 58.
- Glycerin-Phthalsäureharze als Lackprodukte, Analyse 156.
- Gold, Bestimmung, mit Mercurochlorid 292, 293; in Gold-Palladium-Silberlegierungen 371. — Trennung, von Platin und Palladium 294; von Tellur, Selen und Jod 295; von Silber 370.
- Gold - Palladium - Silber - Legierungen, Bestimmung, von Gold 371; von Silber 372; von Palladium 372; von Kupfer 372. — Analyse 371.
- Gold - Palladium - Platin - Silberlegierungen, Analyse 372.
- Goochziegel, Herstellung von Gummihaltern aus Gummistopfen 279.
- Gossypol, Extraktion aus Baumwollsaatmehl 383.
- Graphit, Bestimmung in Graphitschmier 74.
- Graphitschmier, Bestimmung von Graphit 74.
- Graulösung, hochbeständige, für die Absolutcolorimetrie 38.
- Guajacol, Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Gummi, Bestimmung des Schwefels 235.
- Gummi arabicum, Reaktion 456. — Untersuchung 455.
- Gummihalter für Goochziegel, Herstellung aus Gummistopfen 279.
- Gummiringe für Konservendosen, Untersuchung 150.
- Gußeisen, colorimetrische Bestimmung von Mangan 43.
- Gußlegierungen, Unterscheidung von Reinaluminium 214.
- Guttaperchakohlenwasserstoffe, Bestimmung der Jodzahl 235.
- Härte, Bestimmung im härtearmen Wasser 136.
- Hafer, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Halogene, Nachweis in organischen Verbindungen 375. — Bestimmung 207.
- Hammelfett, Gehalt an Isoölsäure 380.
- Handelsmehle, Nachweis von Sojabohnenmehl 229.
- Hartfette, Gehalt an Isoölsäure 380. — Titer von Hartfett (Salolin) 309.
- Hartfettgemische, Titer 309.
- Hartfett - Naphthensäuregemische, Titer 309.
- Hartfett - Sonnenblumenölgemische, Titer 309.
- Hartweizen, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Harzartige Stoffe, Trennung von öligen Stoffen 73.
- Harze, natürliche, Prüfmethode 153. — Reaktion 153. — Synthetische, Bestimmung und Identifizierung in Lacken 154. — Bestimmung, in Motortreibstoffen 238; in Spaltbenzinen 238; in Benzinkohlen-

- wasserstoffen 238; in technischem *a*-Nitronaphthalin 37.
- Hausfarben, Verwitterungsproben 159.
- Hautleime, Prüfung und Beurteilung 454.
- Heber, zum Abhebern von Niederschläge, Staub und Schmutzteile enthaltenden Flüssigkeiten 278; für elektrometrische Messungen 199.
- Hefeextrakt, Unterscheidung von Fleischextrakt 452.
- Heringsfleisch, Bestimmung von Ammoniak, Trimethylamin und anderen Aminen 450.
- Heringspaste, Zusammensetzung 145.
- Herkunftsbestimmung von Materialien 122.
- Hexabromidzahl von Leinöl, Bestimmung 311.
- Hochdrucklaboratoriumsautoklav, Konstanthaltung der Temperatur 275.
- Höhensonne — Original Hanau, künstliche, Anwendung in der qualitativen Analyse 334.
- Holzöl, Nachweis in Öllacken 159.
- Honig, Unterscheidung von Kunsthonig 148. — Bestimmung der Herkunft 148. — Honigdiastase 149. — Untersuchung 148.
- Honigdiastase 149.
- Hülsenfrüchte, Reaktionen der Emulsionsbildner 455, 456.
- Hummerpaste, Zusammensetzung 145.
- Hydrolyse von Säureanhydriden, Bestimmung der Geschwindigkeit 363.
- Hydronalium, Unterscheidung von Reinaluminium 214.
- Hydroxylgruppen, Bestimmung in Alkoholen und Phenolen durch Benzoylierung in Tetrahydronaphthalin (Tetralin)-Lösungen 61.
- Hydroxyl-Ionen, Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Reaktionen mit Dibrombernsteinsäure-, bzw. Acetylglykolsäureanionen 363.
- Hygroskopizität von Nitrocellulosepulvern, Gerät zur Bestimmung 434.
- Hyoscin, bromwasserstoffsäures, Farbreaktion 462.
- Hyoscyamin, Farbreaktion 462.
- Hypochlorite, Bestimmung 297; maßanalytische Bestimmung 208.
- Hypochloritlösungen, Bestimmung, des Alkaliüberschusses 297; der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glaselektrode 287.
- Indikatoren, Einwirkung von Salzen mit langen Kettenmolekülen 362.
- Indium, Nachweis geringer Mengen mit Chinizarin 215.
- Indol, Photoreaktion 334, 338.
- Insulin, Wertbestimmung 78.
- Invertzucker, polarimetrische Bestimmung in reinen Zuckersirupen 451.
- Iridium, Trennung von Rhodium 371.
- Isacen, Reaktion 78.
- Isoölsäure, Gehalt in Speisefett 380.
- Isopropylalkohol, Bestimmung, in Gärungsflüssigkeiten 301; in alkoholischen Getränken 302.
- Jod, Bestimmung, mit Mercurochlorid 292, 294; maßanalytische Bestimmung, mit Mercuronitrat 208; neben Bromiden 208; geringer Mengen in organischem Material 209; der Verdampfung aus verdünnten Jod-Jodkaliumlösungen beim Durchleiten eines Luftstromes 124; in Luft 259. — Trennung von Gold, Platin und Palladium 295. — Titrationsapparatur 210. — Verbrennungsmethode zur Bestimmung in pflanzlichem Material 448.
- Jodat, Nachweis neben Chlorat und Bromat 369.
- Jodide, Bestimmung 208, 209.
- Jod-Ion, Nachweis 365.
- Jod-Jodkaliumlösung, Bestimmung der Verdampfung von Jod beim Durchleiten eines Luftstromes 124.
- Jodzahl, Bestimmung, in Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoffen 235; in Kautschuk 236.
- Käse, Bestimmung von Fett 231. — Untersuchung über das Auftreten von rosa Flecken auf Käse 231.
- Kakao, refraktometrische Bestimmung von Fett und Zucker 141. — Untersuchung 141, 143.
- Kakaobutter, Nachweis von Fremdfett 383.
- Kakaoextraktionsbutter, Unterscheidung von Kakaopreßbutter 383.
- Kakaofett, Gehalt an Isoölsäure 380.
- Kakaokern, Bestimmung von Chloriden, Calcium und Magnesium 143.
- Kakaopreßbutter, Unterscheidung von Kakaoextraktionsbutter 383.

- Kalium, Bestimmung als Kobaltnitrit 214, 215; jodometrische Bestimmung 42; Mikrobestimmung in Milch und Milcherzeugnissen 231. — Verwendung von Formaldehyd zur Entfernung von Ammoniaksalzen bei der Prüfung im Analysengang 362.
- Kaliumbromid, Nachweis von Kaliumbromat 271.
- Kaliumsilicofluorid, Bestimmung der Löslichkeit unter verschiedenen Bedingungen 103.
- Kalk, phosphorsaurer, acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in wäßrigen Auszügen 316; freier und gebundener, Bestimmung in konsistenten Fetten 74.
- Kalkseifen, Bestimmung in Fetten 311.
- Kalkstein, Bestimmung der Kieselsäure 350.
- Kampfstoffe, Gerät zum Nachweis 431.
- Kaolin, Bestimmung der Kieselsäure 351.
- Karaya (indischer Gummi), Reaktionen 456. — Untersuchung 455.
- Kartoffel, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Katalysatoren für die Wasserstoffelektrode, Eignung 290.
- Kationen, Trennungsgang mit organischen Reagenzien zum Nachweis der gewöhnlichen Glieder des Ammonsulfidniederschlags 364.
- Kationenaustausch von Permutiten, Reaktionsgleichgewicht 315.
- Kaurikopal-Butanolwert für Farben- und Lacklösungsmittel, Abhängigkeit von der Konzentration an Kaurikopal in der Lösung, sowie von Verunreinigungen 157.
- Kautschuk, Bestimmung, der Feuchtigkeit 234; der Jodzahl 236; in Gummi enthaltenden Rohmaterialien 233.
- Kautschukkohlenwasserstoffe, Bestimmung der Jodzahl 235.
- Kesselhaus, Bestimmung von Phosphat 134.
- Kesselspeisewasser, Bestimmung der Kieselsäure bei Anwesenheit von Phosphat 136.
- Kesselwasser, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 137; titrimetrische Bestimmung von Sulfat 135.
- Kieselfluorwasserstoffsäure, Nachweis 365.
- Kieselsäure, Nachweis 365. — Bestimmung 349; in Kalkstein (Dolomit) 350; in Quarzit, Glas, Ton und Kaolin 351; in Kesselspeisewasser bei Anwesenheit von Phosphat 136; colorimetrische Bestimmung in Kesselwasser 137; stufenphotometrische Bestimmung und ihre Anwendung auf Wasser und Mineralwasser 1, 9; in Brunnenwasser 10; lösliche, maßanalytische Bestimmung in Gläsern 315. — Reduzierbarkeit in Graphittiegel unter Vakuum 131.
- Kippscher Apparat 277.
- Kirschwasser, spektrophotometrische Untersuchung 304. — Beurteilung 303.
- Kjeldahlkolben aus arsenfreiem Glas 81.
- Kleber, Gliadin - Gluteninverhältnis 224.
- Klebstoffe, Untersuchung 454, 455. — Reaktionen 456, 457.
- Klimatologische Luftuntersuchungen, Entnahmeapparat 166.
- Knochenleime, Prüfung und Beurteilung 454.
- Kobalt, Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 365. — Elektroanalytische Bestimmung 370. — Trennung, von Nickel mit Alkaliphosphaten 370; von Aluminium 211.
- Kochfestigkeit von Emailgeschirr, Prüfung 313.
- Kochgeschirre, Prüfung 313.
- Körper, poröse, Bestimmung der Luft 362.
- Kohlen, magere, Bestimmung des Schwefels und der Asche 75. — Apparat zur Probeentnahme für Qualitätsbestimmungen 76.
- Kohlenoxyd, Abhängigkeit des Nachweises mit Palladiumsalzlösungen von verschiedenen Zusätzen 83. — Gerät zum Nachweis 431.
- Kohlensäure, Nachweis 365. — Bestimmung in Bier 454. — Abänderung des Geißlerschen Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 431.
- Kohlenstoff, Absorptionsgefäß für die Bestimmung in organischen Materialien durch Naßverbrennung 283. — Elektrischer Ofen mit automatischer Temperaturregelung für die Halbmikrobestimmung 275.

- Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemische, Bestimmung von Alkohol 153.
- Kohlenwasserstoffe, aliphatische, Farb-reaktion 150. — Bestimmung, in acetonehaltigem Alkohol 300; in Carbolineum 238.
- Kohlenwasserstofföle, Analyse 70.
- Koks, Bestimmung des Schwefels und der Asche 75.
- Kolloide, Messung der osmotischen Drucke mit dem Mikroosmometer 433.
- Kolonne für die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck 40.
- Kolophonium, Reaktion 155. — Nachweis 159. — Nachweismittel einer Farbreaktion mit einer Lösung von Chlorsulfonsäure und Chloroform in Ölen und Wachsen 157.
- Kolostralmilch, Zusammensetzung und Gefrierpunkt 66.
- Komparator für colorimetrische Bestimmungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 286.
- Kondensationsreaktionen mit Kondensier-Fraktionierkolben 431.
- Kondensier-Fraktionierkolben zur Durchführung von Kondensationsreaktionen 431.
- Konservendosen, Untersuchung der Gummiringe 150.
- Konservenhilfsstoffe, Untersuchung 150.
- Konservensalze, Bestimmung des Nitrats 145.
- Kopal, Reaktion 154.
- Korn, Schnellbestimmung des Wassers 227.
- Kräuteressig, Fluoreszenz unter der Quarzlampe 450.
- Krebspaste, Zusammensetzung 145.
- Kresotal, Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Kreosotum fagi, Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Kresole, Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Kryoskopie 40.
- Kryoskopische Bestimmungen unter Mischung der Lösung mit festem Lösungsmittel (Eis), Grundlagen 40.
- Kryostate 435.
- Kunsthonig, Unterscheidung von Honig 148. — Untersuchung 148.
- Kunstseide, Bestimmung der nicht verseifbaren Öle 312.
- Kupfer, Farbreaktion mit Phenolen 76. — Reaktion mit *aa*-Dipyridyl und Phenantrolin 366. — Nachweis durch Flammenreaktion 367. — Bestimmung in Kupfersulfaten 297; elektrolytische Bestimmung 440; maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen mit Kalium-Zinn II-chlorid 219, 220; als Kupferpyridinrhodanid 220; mit Kaliumcyanid 220; colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Antimon 216; colorimetrische Bestimmung in Gold-Palladium-Silber-Legierungen 372; potentiometrische Bestimmung mit Vanadylsulfat 201. — Trennung von Blei 114.
- Kupferflitter, Bestimmung auf Aluminiumwalzdraht 221.
- Kupferlegierungen, spektroskopische Kontrolle 313.
- Kupferschlamm, Bestimmung von Tellur 45.
- Kupfersulfat, Bestimmung des Kupfers 297. — Untersuchung mittels mit Metall überzogenen Glas-Chinhydronelektroden 289.
- Kupfersulfid, Löslichkeit in Alkali-polysulfid 367.
- Labcasein, Apparat zur Bestimmung des Fettes 230.
- Laboratoriumsapparaturen, für Reaktionen zwischen Bodenkörpern, Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen 275; zur elektrolytischen Trennung der Wasserstoffisotope 435.
- Laboratoriumshilfsgeräte 278.
- Laboratoriumsmühle (Mahlautomat) zur Herstellung einer bestimmten Mehlmenge aus einem Getreidemuster 277.
- Lachspaste, Zusammensetzung 145.
- Lacke, Bestimmung und Identifizierung synthetischer Harze 154. — Untersuchung 158. — Abspaltung von Stickoxyden bei mangelnder Lichtechtheit von Nitrocellulose 239.
- Lacklösungsmittel, Untersuchung über die Abhängigkeit des Kaurikopal-Butanolwertes 157.
- Lackprodukte, Bestimmung, von Glycerin-Phthalsäureharzen 156; des Chlorkautschuks 157.

- Lackuntersuchung 239.
- Lagermetalle, Bestimmung des Zinns 217.
- Lauge-Säure-Titrationsen, Verwendung von Antimonelektroden 199.
- Lebensmittel, Nachweis von Margarine und gehärteten Ölen 379. — Bestimmung, von Carotin zur Erfassung von Vitamin A 149; wasserhaltige, Bestimmung der Lecithinphosphorsäure 233.
- Lecithinphosphorsäure, Bestimmung in wasserhaltigen Lebensmitteln 233; colorimetrische Bestimmung in Eierteigwaren 233.
- Lecithinrückgang beim Lagern der Eierteigwaren 232; von Eiernudeln 232.
- Lederleime, Prüfung und Beurteilung 454.
- Legierungen, Bestimmung der Herkunft 123; kupferreiche, volumetrische Bestimmung von Antimon 216.
- Leichtöl, Apparat zum Abdestillieren aus rohem Erdöl 40.
- Leinöl, Nachweis in fettem Senfsamenöl 378. — Bestimmung der Hexabromidzahl 311. — Schwefligsäurezahl 311.
- Leitfähigkeit, elektrische, Bestimmung in wäßrigen Mehlauszügen 227.
- Leitungswasser, Bestimmung der Phosphorsäure 52. — Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glaselektrode und anderen Elektroden 288.
- Lichteinheit der Stoffe, Prüfung mit dem Lichteinheitprüfer 434.
- Lichteinheitprüfer für die Prüfung der Lichteinheit der Stoffe 434.
- Linolen-, Linol- und Ölsäuregemische, Analyse 307.
- Linol-, Linolen- und Ölsäuregemische, Analyse 307.
- Lithium, Verwendung von Formaldehyd zur Entfernung von Ammonsalzen bei der Prüfung im Analysengang 362.
- Lösungen, heiße, Umfüllen mit selbsttätig sich füllender Pipette 277. — Nichtwäßrige, Fehlerquellen bei acidimetrischen Titrationsen 200.
- Lösungseigenschaften flüchtiger Verdünnungsmittel für Firnisse, Bestimmung 239.
- Lösungsmittel, technische, Analyse 150. — Organische, gruppenweise Feststellung mit Magdalarot 425.
- Luft, Bestimmung von Gasspuren mit dem Waschrohr nach H. Cauer 258; in plastischem Ton oder porösen Körpern 362; rohe und vergiftete, Bestimmung, des Gesamtoxydationswertes 321; des Nitrits 385; des Ozons 385, 395; des Chlors 385, 400; verunreinigte, Bestimmung des Reduktionsvermögens 183. — Verfahren für hygienische Luftuntersuchungen 186. — Entnahmeapparat für chemisch-klimatologische Untersuchungen 166.
- Luftdämpfungseinrichtung für Analysenwaagen 284.
- Luftkabel, spektroskopische Kontrolle der Bleimäntel 313.
- Magnesium, alkalimetrische Bestimmung mit der Antimonelektrode 203; Bestimmung im Kakaokern 143. — Verwendung von Formaldehyd zur Entfernung von Ammonsalzen bei der Prüfung im Analysengang 362.
- Mahlautomat zur Herstellung einer bestimmten Mehlmenge aus einem Getreidemuster 277.
- Mais, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Makro-Mikrobürette 432.
- Malz, Untersuchung 454.
- Mangan, Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 365; spektroskopischer Nachweis in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Colorimetrische Mikrobestimmung 43; colorimetrische Bestimmung in Gußeisen und Stahl 43; maßanalytische Mikrobestimmung 44. — Vorkommen und Bestimmung in Seewasser 139. — Trennung von Blei 117.
- Manganat-Ion, Nachweis 365.
- Margarine, Nachweis 378; in Lebensmitteln 379. — Bestimmung in Speisefettmischungen 147, 148.
- Margarinefett, Verseifungszahl 379. — Gehalt an Isoölsäure 380.
- Marzipan, invertzuckerhaltiges, Untersuchung 144.
- Massen, plastische, Apparat zur Bestimmung der Verformbarkeit 285.
- Materialien, Bestimmung der Herkunft 122; biologische, Bestimmung des Phosphat-Ions 53; organische, Bestimmung von Fetten und nicht verseifbaren Ölen 312; potentiometrische Bestimmung geringer Mengen Jod 209. — Absorptionsgefäß für die

- Kohlenstoffbestimmung durch Naßverbrennung 283. — Pflanzliche, Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Jod 448.
- Mechanische Analyse, Einfluß des sogenannten grundsätzlichen Fehlers 42.
- Mechanische Beimengungen, Bestimmung in technischem α -Nitronaphthalin 36.
- Meerwasser, Bestimmung des Ammoniakstickstoffs 447.
- Mehl, Bestimmung, der Wasseraufnahmefähigkeit 224; des Trockenklebers 225; des Säuregrades 225; von Benzoylsuperoxyd 225; des Aschegehaltes 225; der Bromate 226; der Größe der Mehlteilchen nach der Sedimentationsmethode 227; der löslichen Stoffe 228. — Göttinger Weizenqualitätsprüfmethode und Bedeutung für die Mülerei- und Bäckereipraxis 222. — Vergleich der Göttinger Weizenqualitätsprüfmethode mit dem Backversuch 223. — Feststellung der Gärkraft durch die Göttinger Weizenqualitätsprüfmethode 222. — Untersuchung 222. — Apparat zur Qualitätsbestimmung (Pneumodynamometer) 225. — Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Wasserbestimmung 227. — Laboratoriumsmühle (Mahlautomat) zur Herstellung einer bestimmten Menge aus einem Getreidemuster 277.
- Mehlauszüge, wäßrige, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit 227.
- Mehlerzeugnisse, Untersuchung 222.
- Mehlteilchen, Bestimmung der Größe nach der Sedimentationsmethode 227.
- Menthol, Farbreaktion 464.
- Messungen, elektrometrische, KCl-Heber 199.
- Metalle, Bestimmung der Herkunft 123; alkalimetrische Bestimmung in sauren Metallsalzlösungen 202. — Metalle der Platingruppe, Fehlerquellen beim Probieren 372.
- Metallsalzlösungen, saure, Neutralisierung und alkalimetrische Bestimmung des Metalls 202.
- Metanilsäure, Identifizierung 446.
- Metavanadate, potentiometrische Bestimmung mit Silbernitrat 422.
- Meteorwässer, Bestimmung der Phosphorsäure 52.
- Methylal, Eignung als Lösungsmittel 125.
- Methylalkohol, Bestimmung 59; der Verunreinigungen 62; von Aceton 62; in Gemischen mit Aceton und seinen Homologen 63; mit dem lichtelektrischen Colorimeter 300.
- Methylenchlorid, Farbreaktion 151.
- 2-Methyl-Indol, Photoreaktion 338.
- Methylsalicylat, Unterscheidung von Benzylsalicylat 452.
- Mikroextraktionsgerät 433.
- Mikro-Makrobürette 432.
- Mikroosmometer für die Messung der osmotischen Drucke von Kolloiden 433.
- Mikrotitrationen, Bestimmung des Endpunktes 363.
- Mikrowaage 283.
- Mikro-Wasserstoffelektrode 180.
- Milch, Nachweis hocherhitzter Milch 64; der Kurzzeiterhitzung und deren Einfluß auf die diastatische Kraft 65; der neutralisierten Milch 68; der Pikrinsäure 69; nicht säuernder Milch 229; der Peroxydase in saurer oder mit Konservierungsmitteln versetzter Milch 229; von Milchsäure 230. — Bestimmung, der Gefrierpunktserniedrigung bei Milchwässerungen 66; des Gefrierpunktes 66; von MilCHFett und Bleiessigsäure 67; der Frischheit 67; der Citronensäure 68; der Saccharose in kondensierter Milch 69; der Phosphorsäure 58; des Fettes 229; Mikrobestimmung von Kalium 231. — Ermittlung des Keimgehaltes 229. — Untersuchung 64, 229. — Einfluß einiger Faktoren auf die Gerinnungsprobe 230. — Apparat zur Bestimmung des Gefrierpunktes 65. — Verwendung des Uranylacetatserums in der Milchanalyse 69.
- Milchanalyse, Verwendung des Uranylacetatserums 69.
- Milchcasein, Bestimmung der Fette und nicht verseifbarer Öle 312.
- Milcherzeugnisse, Nachweis von Verdickungsmitteln 68. — Mikrobestimmung von Kalium 231. — Untersuchung 229.
- Milchfett, Bestimmung in Milch 67.
- Milchplasma, Bestimmung des Wassergehaltes zur Beurteilung der Milchwässerung 66.

- Milchsäure, Nachweis in Milch und Rahm 230.
- Milchwässerung, Beurteilung nach dem Wassergehalt des Milchplasmas und der Gefrierpunktniedrigung 66.
- Mineralien, Bestimmung der Herkunft 123.
- Mineralöl, Bestimmung, geringer Mengen Wasser 70; geringer Mengen Nitrobenzol 71; in konsistenten Fetten 74.
- Mineralöl-Bleicherden, Beurteilung 312.
- Mineralwasser, Bestimmung der Phosphorsäure 52; spektrographische Bestimmung von Aluminium 213; stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure 1, 9. — Französische, Gehalt an Fluor 447.
- Mischleime, Prüfung und Beurteilung 454.
- Mischmehle, finnische, Bestimmung der Menge von Roggen und Weizen 227.
- Mittelöl, Apparatur zum Abdestillieren aus rohem Erdöl 40.
- Molekulargewichtsbestimmung 363.
- Molybdän, spektroskopischer Nachweis in Stählen 313. — Potentiometrische Bestimmung 204. — Potentiometrische Titration in Spezialstählen 44.
- Molybdat-Ion, potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Moosextrakt, irischer, Reaktionen 456. — Untersuchung 455.
- Morphin, Farbreaktion 462. — Konstitutionsermittlung auf potentiometrischem Wege 207.
- Motortreibstoffe, Bestimmung des aktuellen Harzes 238.
- Müllereiprodukte, Bestimmung der Asche 225.
- Mutterkorn, toxikologischer Nachweis 239.
- Mutterkornalkaloide, Nachweis 240.
- Nahrungsmittel, Bestimmung von Ammoniak, Trimethylamin und anderen Aminen 450.
- Naphthalin, Bestimmung in technischem α -Nitronaphthalin 35, 36.
- Naphthensäure - Hartfett - Gemische, Titer 309.
- Natrium, Bestimmung kleiner Mengen neben größeren Mengen Calcium, Magnesium und Ammonium 215. — Verwendung von Formaldehyd zur Entfernung von Ammonsalzen bei der Prüfung im Analysengang 362.
- Natriumarsenat, Bestimmung von Phenol in 1%igen Ampullenlösungen 77.
- Natriumäthylsulfonat, Einwirkung auf Indikatoren 363.
- Natriumchlorid, Einfluß von Bewässerung und Bebauung auf den Natriumchloridgehalt verschiedener Ackerböden 205.
- Natriumhypochloritlösung, Selbstzersetzung 297.
- Natriummetaphosphate, wasserfreie, Untersuchung der Umwandlungspunkte mittels der thermischen Analyse 360.
- Naturschellack, Ersatz von Phenol-Aldehyd - Kondensationsprodukten bei Polituren und Politurlacken 157.
- Neutralsalze, Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Dibrombernsteinsäure-, bezw. Acetylglykolsäureanionen und Hydroxyl-Ionen 263.
- Nickel, Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 365; spektroskopischer Nachweis, in Kupfer- und Zinklegierungen 313; in Stählen 313. — Bestimmung mit Kaliumcyanid unter Verwendung der Chinhydron-elektrode 202; elektrolytische Bestimmung 441. — Trennung, von Aluminium 211; von Blei 115; von Kobalt mit Alkaliphosphaten 370.
- Nickel-Platin, Eignung als Elektrodenpaar bei Oxydationsreaktionen 199.
- Niederschläge, Löslichkeit in Säuren 190.
- Nitrat, colorimetrische Bestimmung in Böden und Pflanzen 318. — Anwendung der Devardaschen Methode zur Bestimmung 362.
- Nitrat-Ion, Nachweis 365. — Bestimmung im Wasser des Züricher Sees 133.
- Nitrit, Bestimmung, in Konservensalzen 145; in roher und vergifteter Luft 321, 385; in Schwefelsäure 39.
- Nitrit-Ion, Nachweis 365.
- Nitrobenzol, Bestimmung geringer Mengen in Mineralölen 71.
- Nitrocellulose, Abspaltung von Stickoxyden bei mangelnder Lichtechtheit in Lacken 239.
- Nitrocelluloselacke, Weichmachungsmittel 159.
- Nitrocellulosepulver, Gerät zur Bestimmung der Hygroskopizität 434.

- Nitroglycerin, Bestimmung, der Verseifung 79; in Tabletten bei Anwesenheit anderer Nitrate und oxydierender Stoffe 78; in Nitroglycerinum Solutum und in fetthaltigen Präparaten 79.
- Nitroglycerinum Solutum, Bestimmung von Nitroglycerin 79.
- Nitrolacke, Verwitterungsproben 159.
- α -Nitronaphthalin, technisches, Untersuchung 28. — Spektrophotometrische Bestimmung 31; Bestimmung, der Löslichkeit in Petroläther 29; des Wassers 35; der mechanischen Beimengungen 36; des Säuregrades 36; des Naphthalins 35, 36; der Nitronaphthole 36; der Dinitronaphthaline und Harze 37; des α -Nitronaphthalins 37; von β -Nitronaphthalin 37. — Thermische Analyse der Mischungen von α - und β -Nitronaphthalin 32.
- β -Nitronaphthalin, spektrophotometrische Bestimmung 31; in technischem Nitronaphthalin 37. — Thermische Analyse der Mischungen von α - und β -Nitronaphthalin 32.
- Nitronaphthole, Bestimmung in technischem α -Nitronaphthalin 36.
- Novatropin, Farbreaktion 462.
- Oberfläche von in homogener Verteilung radioaktive Substanzen enthaltendem Glas, Bestimmung durch elektroskopische Prüfung des Emanationsvermögens 124.
- Obsterzeugnisse, Prüfung 150.
- Öle, Nachweis von Kolophonium 157. — Nachweis und Bestimmung, der Sauerstoffanlagerungsprodukte 380; der Verdorbenheit 381; gehärtete, Nachweis in Lebensmitteln 379. — Bestimmung, der Acidität 310; des Schwefels 310; der bei der Bestimmung der Schwefelsäure-Thermalzahl entstandenen schwefligen Säure 310; dunkle, Bestimmung des Trübungspunktes 73; dunkelgefärbte, Bestimmung der Verseifungszahl mit der Sulfidelektrode 290. — Griechische, Feststellung der Ranzigkeit 384. — Fette Öle, Verhalten beim Versetzen mit Schmieröl 309. — Feststellung der Feuchtigkeit 309. — Nicht verseifbare Bestimmung in organischem Material 312. — Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung 147.
- Ölige Stoffe, Trennung von harzartigen Stoffen 73.
- Öllacke, klare, Verwitterungsproben 159.
- Öllackprodukte, Nachweis von Holzöl 159. — Analyse 158.
- Öl-, Linol- und Linolensäuregemische, Analyse 307.
- Ölsäure, Bestimmung in Fettsäuregemischen 307.
- Ölsäure-Elaidinsäure-Umwandlung zur Analyse von Öl-, Linol- und Linolensäuregemischen 307.
- Ölsamen, Bestimmung der Feuchtigkeit 310.
- Ofen, elektrischer mit automatischer Temperaturregelung für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach dem Halbmikroverfahren 275. — Vorrichtung zur automatischen ständigen Veränderung der Temperatur 275.
- Olivener Öl, Nachweis von Sesamöl 148. — Schwefligsäurezahl 311.
- Organe, Bestimmung der Phosphorsäure 56.
- Organisches Material, Bestimmung von Fetten und nicht verseifbaren Ölen 312.
- Organische Verbindungen, Nachweis 78; der Elemente 374.
- Osmotischer Druck, von Kolloiden, Messung mit dem Mikroosmometer 433.
- Ostwald-Viscosimeter, Eichung 284.
- Oxalate, potentiometrische Bestimmung mit Silbernitrat 272.
- Oxalat-Ion, Nachweis 353. — Potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Oxalsäure, Nachweis 365.
- Oxydationsreaktionen, Einfluß der Wasserstoff - Ionen - Konzentration 98. — Eignung des Elektrodenpaares Platin-Nickel 199.
- Oxydationswert, Bestimmung des Oxydationswertes roher und vergifteter Luft 321, 322, 385; in Röntgenzimmern und Gasräumen 327.
- Oxyde, Bestimmung in flüssigem Stahl 132.
- Oxydierbarkeit, Bestimmung in natürlichem Wasser und Abwasser 138.
- Oxydimetrische Titrations, Meßergebnisse 199.
- Ozon, Bestimmung, in Luft 259; in roher und vergifteter Luft 321, 385, 395.

- Palladium, Bestimmung, mit Mercurochlorid 292, 293; in Gold-Palladium-Silberlegierungen 372. — Trennung, von Gold und Platin 294; von Tellur, Selen und Jod 295.
- Palladium - Platin - Gold - Silberlegierungen, Analyse 372.
- Palladium - Silber - Gold - Legierungen, Bestimmung, von Gold 371; von Silber 372; von Palladium 372; von Kupfer 372. — Analyse 371.
- Pantal, Unterscheidung von Reinaluminium 214.
- Papier, Gelatinegehalt als Ursache des Einflusses von Ultraviolettlicht auf Papier 454.
- Paraffindestillate, Gerät zur Feststellung der Filtrationsgeschwindigkeit 73.
- Paraffinöl, Bestimmung in mattierter Kunstseide 312.
- Pentachloräthan, Farbreaktion 151.
- Perchlorate, Bestimmung 215; neben großen Nitratmengen 427; im Chilesalpeter 429.
- Perjodat, Nachweis neben Jodat durch Wismutnitrat 369.
- Pernanganat, Bestimmung mittels eines kombinierten Reagenses 296.
- Pernanganat-Ion, Nachweis 365.
- Pernanganatreduktion in Gegenwart von Fluorid und Silicofluorid 203.
- Permutite, Reaktionsgleichgewicht beim Kationenaustausch 315.
- Peroxydase, Nachweis in Milch 229.
- Persipan, invertzuckerhaltiges, Untersuchung 144.
- Pferdefett, Schwefligsäurezahl 384.
- Pflanzen, colorimetrische Nitratbestimmung 318.
- Pflanzenaschen, elektrometrische Bestimmung von Chloriden 205.
- Pflanzenextrakte, Schwelapparat zur Zersetzung 458.
- Pflanzenlecithin, Unterscheidung von Eidotterlecithin in Teigwaren 232.
- Pflanzensäfte, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Wasserstoffelektrode 291; elektrometrische Bestimmung von Chloriden 205.
- Pflanzliches Material, Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Jod 448.
- pH-Bestimmungsmethoden 285.
- Pharmazeutische Präparate, Farbreaktion 461.
- Phenacetin, Farbreaktion 461.
- Phenantrolin, Verwendung als Reagens zum Nachweis von Kupferverbindungen 366.
- Phenol, Bestimmung, in Carbolineum 237; in Wasser und Abwasser 141; in Phenolsalben 77; in 1%igen Ampullenlösungen von Natriumarsenat 77.
- Phenol - Aldehyd - Kondensationsprodukte, Ersatz für Naturschellack bei Polituren und Politurlacken 157.
- Phenole, Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463. — Farbreaktionen mit Arsenschwefelsäure 464. — Gruppenreaktion 76. — Bestimmung, der Hydroxylgruppen durch Benzoylierung in Tetrahydronaphthalin (Tetralin)-Lösungen 61. — Destillationsapparat zur Bestimmung von Phenolen in Wasser 447.
- Phenolsalben, Bestimmung des Phenols 77.
- Phenolwert zur Ermittlung des Gehaltes an Phenol im Wasser 141.
- Phenylazodiaminopyridinhydrochlorid siehe unter Pyridium.
- Phosgen, Gerät zum Nachweis neben Chlor 431.
- Phosphagen, Bestimmung 54.
- Phosphat, Bestimmung, in eiweißfreien Medien 52; in eiweißhaltigen Medien 53; im Kesselhaus 134; anorganisches, Bestimmung in biologischem Material 54.
- Phosphate, hochprozentige, nephelometrische Bestimmung der Sulfate in der Extraktionsäure 48.
- Phosphathaltiges Futter, colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 58.
- Phosphat-Ionen, Bestimmung, neben Silicat- und Arsenat-Ionen 49, 51; im Wasser des Züricher Sees 133; in Wasser 134; im Kesselhaus 134.
- Phosphor, säurelöslicher, Bestimmung in biologischem Material 55.
- Phosphormolybdänsäure, Reduktion zu Molybdänblau 49.
- Phosphorsäure, Nachweis 365. — Bestimmung, in technischer Phosphorsäure, wäßrigen Auszügen von Superphosphaten und phosphorsauren Kalken und in den Filtraten aus den Fällungen 316; der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten aus flottierten Apatiten 317; colorimetrische Bestimmung, in bio-

- logischem Material 49; im Boden 56; colorimetrische und nephelometrische Bestimmung 58; in phosphathaltigem Futter 58; in Futtermitteln, Urin, Glycerinphosphaten, Wein, Blut und Milch 58.
- Photopyridin, Bildung und Verwendung als Reagens auf primäre aromatische Amine 335.
- Photozellen, Verwendung für Temperaturmessungen 359.
- Phthalsäureharze, Bestimmung in Lackprodukten 156.
- Phytosterinacetatprobe in Fetten 382.
- Phytosterinester, Bestimmung in Fetten 383.
- Pikrinsäure, Nachweis 375; in Milch 69.
- Pipette zum Umfüllen heißer Lösungen 277.
- Plasma, colorimetrische und elektrometrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 287.
- Plastik, ägyptische, Untersuchung 458.
- Plastische Massen, Apparat zur Messung der Verformbarkeit 285.
- Plastischer Ton, Bestimmung der Luft 362.
- Plastizität von geschmolzenen Schlacken und Gesteinen, Bestimmung 313.
- Platin, Bestimmung, der Herkunft 123; mit Mercurochlorid 292, 293. — Trennung, von Gold und Palladium 294; von Tellur, Selen und Jod 295.
- Platingruppe, volumetrische Bestimmung 371. — Fehlerquellen beim Probieren auf Metalle der Platingruppe 372.
- Platin-Nickel, Eignung als Elektrodenpaar bei Oxydationsreaktionen 199.
- Platin - Palladium - Gold - Silberlegierungen, Analyse 372.
- Platinverbindungen, zweiwertige, Titration 371.
- Pneumodynamometer, Apparat zur Qualitätsbestimmung der Mehle 225.
- Polituren, Untersuchung von Phenol-Aldehyd - Kondensationsprodukten als Ersatz für Naturschellack 157.
- Politurlacke, Untersuchung von Phenol - Aldehyd - Kondensationsprodukten als Ersatz für Naturschellack 157.
- Poröse Körper, Bestimmung der Luft 362.
- Potentiometrie 199.
- Potentiometrische Bestimmungen, rechnerische Festlegung des Endpunktes 206.
- Präparate, pharmazeutische, Farbreaktionen 461. — Fetthaltige, Nachweis von Nitrokörpern 80; von Nitroglycerin 79. — Bestimmung der Verunreinigungen 39.
- Präzisionsmikropipette 432.
- Prawnpaste, Zusammensetzung 145.
- Probeentnahme für Qualitätsbestimmungen von Kohle und Anthrazit, Apparat 76.
- Produkte, reine, Bestimmung in Rohbenzol und seinen Fraktionen 319.
- i-Propylalkohol, Verwendung in der analytischen Praxis 124.
- Protein, Bestimmung der Verdaulichkeit in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen 461.
- Prüfbrenner zur Messung der Brenneigenschaften von Gasen 459.
- Pufferlösungen, colorimetrische, elektrometrische und katalytische Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen 287. — Verdünnte. Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glaselektrode und anderen Elektroden 288.
- Pyknometer 280.
- Pyridin, Tüpfelphotoreaktion 336. — Photochemischer Nachweis 335. — Photoanalyse 336.
- Pyridium, Reaktion 78.
- Pyrocatechin, Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Pyrophosphat, Bestimmung in biologischem Material 54.
- Quark, Bestimmung von Eisen 230.
- Quarzit, Bestimmung der Kieselsäure 351.
- Quecksilber, Bestimmung, kleiner Mengen mit Dithizon 241; neben Zink 253; neben Cadmium 254; neben Blei 255; neben Wismut 256; neben Kupfer 256.
- Quittenfruchtextrakt, Reaktionen 456. — Untersuchung 455.
- Rahm, Nachweis der Milchsäure 230.
- Rahmeis, Bestimmung von Gelatine 146.
- Ranzigkeit von griechischen Ölen, Feststellung 384.

- Reagenzien 124.
 Reaktionsgeschwindigkeit von Gasumsetzungen, Messung 123.
 Redoxpotential in biologischen Systemen, Gerät zur Untersuchung 364.
 Reduktions-Reaktionen, Einfluß der Wasserstoff - Ionen - Konzentration 98.
 Reduktionsvermögen der verunreinigten Luft, Bestimmung 183.
 Reinaluminium, Unterscheidung von kupferfreien und kupferhaltigen Aluminiumlegierungen 213.
 Reinheitsgrad feuchter Stärke, Reaktion zur Beurteilung 451.
 Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten nach der Schlierenprobe 360.
 Reinigungsmasse. Bedeutung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration der Reinigungsmasse bei der trockenen Gasreinigung 456.
 Rekordspritzen als Zulaufbüretten 277.
 Reten, kryoskopische Konstante, Bestimmung 41.
 Rhodan-Ion, Nachweis 365.
 Rhodium, Trennung von Iridium 371.
 Rinderfett, Nachweis 379. — Gehalt an Isoölsäure 380.
 Rindertalg, Schwefligsäurezahl 384.
 Ritzhärte, Prüfung von Aluminiumlegierungen zu ihrer Unterscheidung 214.
 Roggen, Bestimmung, der löslichen Stoffe 228; der Auswuchsschädigungen 228; in finnischen Mischmehlen 227.
 Roggenmehl, Nachweis von Weizenmehl 226.
 Rohbenzol, Untersuchung 319. — Bestimmung des Gehaltes an Benzol, Toluol, Xylol und Solventbenzol 320.
 Rohgummi, Bestimmung des Säuregehaltes durch Extraktion mit Wasser 235.
 Rohkautschuk, Bestimmung, der Feuchtigkeit 234.
 Rohmaterial, Gummi enthaltendes, Bestimmung von Kautschuk 233.
 Rohmilch, Schardinger - Reaktion 65.
 Rostschutzfarben, Kurzprüfung 160.
 Rübe, Bestimmung des schädlichen Stickstoffs, der Amide und der Aminosäuren 449.
 Rückstände, zinn - antimon - kupferhaltige, Bestimmung von Zink 218.
 Rührgerät für Enghalsflaschen 280.
 Saccarose, Bestimmung, in kondensierter Milch 69; in Schokolade und Früchten 143; polarimetrische Bestimmung in reinen Zuckersirupen 451.
 Säure von Rohgummi, Bestimmung durch Extraktion mit Wasser 235. — Titrierbare, von gefrorenen Süßspeisen, Einfluß von Citronensäure 448. — Abfüllgerät zum Abfüllen und Abmessen 276.
 Säureanhydride, Bestimmung der Geschwindigkeit der Hydrolyse 363.
 Säurefestigkeit von Emailgeschirr, Prüfung 313.
 Säuregrad, Bestimmung, in technischem α -Nitronaphthalin 36; in Mehlen 225.
 Säure-Lauge-Titrationen, Verwendung von Antimonelektroden 199.
 Salolin (Hartfett), Titer 309.
 Salze, mit langen Kettenmolekülen, Einwirkung auf Indikatoren 362.
 Salzlösungen, Elektrolyse 437.
 Salzsäure, freie, Bestimmung in Chloroform 39. — Untersuchung mittels mit Metall überzogenen Glas-Chinhydronelektroden 289.
 Sardinenpaste, Zusammensetzung 145.
 Sauerstoff, Bestimmung, mit Hilfe einer Rekordspritze als Zulaufbürette 277; im Stahl und Eisen 126, 128, 130, 132; der Verbindungen in festem und flüssigem Eisen 131; gelöster, Bestimmung in oxydierende und reduzierende Stoffe enthaltenden Wässern 137. — Reiner, Herstellung für den Laboratoriumsgebrauch 282.
 Sauerstoffanlagerungsprodukte, Bestimmung in Fetten und Ölen 380.
 Saugfiltrationen, Hilfsgerät 279.
 Schalteröle, Bestimmung der Verteilungszahl 73.
 Schamotte, Bestimmung von Aluminium 75.
 Schlacken, geschmolzene, Bestimmung der Viscosität und der Plastizität 313.
 Schlackeneinschlüsse, kolloidal-physikalisch-chemische Abtrennung der von den Carbiden aus Stählen ausgeschiedenen 314.
 Schlamm, Bestimmung der Trockensubstanz 446. — Untersuchung 446. — Apparat zur Messung der Viscosität 285.

- Schlierenprobe, Verwendung zur Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten 360.
- Schmelzpunkt verschiedener isomerer Dinitrobenzole, Bestimmung mittels der thermischen Analyse 360. — Von konsistenten Fetten, Untersuchung 74.
- Schmelzpunktsbestimmungsapparate 282.
- Schmiermittel. Verwendung von Trichlorbenzol zur Analyse von Graphit enthaltenden Schmiermitteln 74.
- Schmieröl, Verhalten beim Versetzen mit fetten Ölen 309.
- Schokolade, refraktometrische Bestimmung von Fett und Zucker 141; der Saccharose 143. — Untersuchung 141.
- Schokoladeplätzchen, Bestimmung von Chinin 144.
- Schüttelmaschine mit einer Luftpumpe als Antrieb 282.
- Schwefel, Nachweis in organischen Verbindungen 375. — Bestimmung, in Gummi 235; in Erdölprodukten 237; in mageren Kohlen und Koks 75; in Sulfid-Erzen und -Schlacken 49; in Ölen 310; in festen Brennstoffen 458.
- Schwefeldioxyd, Nachweis mit 2-Benzylpyridin 368.
- Schwefelsäure, Nachweis 365. — Bestimmung von Nitriten und Arsen 39.
- Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat 433.
- Schweflige Säure, Nachweis 365; mit 2-Benzylpyridin 336, 368. — Bestimmung bei der Bestimmung der Schwefelsäure-Thermalzahl von Ölen 310.
- Schwefligsäurezahl, Bestimmung zum Nachweis von Fremdfetten in Butter 384. — Schwefligsäurezahl von Ölen 311.
- Schweinefett, Gehalt an Isoölsäure 380. — Schwefligsäurezahl 384. — Ungarische Schweinefette, Untersuchung 378.
- Schweineschmalz, Nachweis 379.
- Schwelapparat 458.
- Scopolamin, bromwasserstoffsäures, Farbreaktion 462.
- Sedimentationsanalyse 41.
- Sedimentometer 419.
- Seewasser, Vorkommen und Bestimmung von Mangan 139.
- Sedormid, Reaktion 78.
- Seife, Bestimmung in konsistenten Fetten 74.
- Selen, Bestimmung mit Mercurchlorid 292, 294. — Trennung, von Gold, Platin und Palladium 295; von Tellur und Arsen 295.
- Senfmehl, Bestimmung des Allylsenföls 449.
- Senfsamenöl, fettes, Nachweis von Leinöl 378.
- Serum, colorimetrische und elektrometrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 287.
- Sesamöl, Nachweis in Olivenöl 148. — Schwefligsäurezahl 311.
- Sicherheitsventile für Wasserstrahlpumpen 432.
- Silber, Bestimmung 370; in Gold-Palladium-Silber-Legierungen 372; potentiometrische Bestimmung 204; mit Vanadylsulfat 201. — Trennung, von Blei 116; von Gold 370.
- Silber-Gold-Palladium-Legierungen, Bestimmung, von Gold 371; von Silber 372; von Palladium 372; von Kupfer 372. — Analyse 371.
- Silber-Gold-Platin-Palladium-Legierungen, Analyse 372.
- Silicium, colorimetrische Bestimmung in Stahl und Eisen 6.
- Silumin, Unterscheidung von Reinaluminium 214.
- Skatol, Photoreaktion 338.
- Sojabohnen, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Sojabohnenmehl, Nachweis in Handelsmehlen 229.
- Sonnenblumenöl-Hartfett-Gemische, Titer 309.
- Spaltbenzine, Bestimmung des aktuellen und potentiellen Harzes 238.
- Speisefette, Gehalt an Isoölsäure 380.
- Speisefettmischungen, Prüfung, auf Butterfett und Margarine 147; auf Cocosfett 148.
- Spektralanalyse, mikrochemische, im Hochfrequenzfunken 198.
- Spektralanalytische Untersuchungen 356.
- Spirituosen, Bestimmung der Aldehyde und des Furfurols 298. — Extrakt haltige, Ermittlung des Wein geistes in Raumhundertteilen 303.
- Spezialstähle, potentiometrische Titration von Molybdän 44.
- Spezifisches Gewicht, Bedeutung für die Getreidechemie 357. — Apparatur zur Bestimmung 358.

- Stärke, Reaktion zur Beurteilung des Reinheitsgrades feuchter Stärke 451. — Bestimmung 450, 451; in Getreideprodukten 228.
- Stärkesirup, Bestimmung der reduzierenden Zucker 448; polarimetrische Bestimmung in reinen Zuckersirupen 451.
- Stahl, Bestimmung, von Aluminium 112; von Sauerstoff 126, 128, 130, 132; der Oxyde in flüssigem Stahl 132; colorimetrische Bestimmung, des Siliciums 6; von Mangan 43; technische Arten, Bestimmung der Herkunft 123. — Spektroskopische Kontrolle 313.
- Standardchinhydronelektrode 288.
- Staubpräparate, Erkennung von Eisen. Blei und Teer 314.
- Stearinpech, Bestimmung des Unverseifbaren, der Verseifungszahl und der Gesamtfettsäure 308.
- Stearinsäure, Bestimmung in Fettsäuregemischen 307.
- Steingarnelpaste, Zusammensetzung 145.
- Stickoxyde, Abspaltung bei mangelnder Lichtechtheit von Nitrocellulose in Lacken 239.
- Stickstoff, Nachweis in organischen Verbindungen 375. — Bestimmung 317; des Stickstoffs von Diazoverbindungen 336; im Wasser des Züricher Sees 133; in Genußmitteln 306; schädlicher, Bestimmung in der Rübe 449. — Mikrobestimmung in Getreidearten 228.
- Stoffe, Prüfung der Lichtechtheit mit dem Lichtechtheitsprüfer 434. — Lösliche, Bestimmung in Mehl, Teig und Brot 228. — Harzartige und ölige, Trennung 73.
- Straßenbaumaterial 75.
- Straßenbelagproben, Prüfmethoden und deren Auswertung 75.
- Straßenteer, Bestimmung der Viskosität im Straßenteerkonsistometer 75.
- Strontium, Farbreaktion in Wässern 133. — Colorimetrische Bestimmung in Wässern 134. — Trennung von Blei 117.
- Sublimationsapparat 282.
- Süßspeisen, gefrorene, Einfluß der Citronensäure auf die titrierbare Säure und Wasserstoff-Ionen-Konzentration 448.
- Sulfanilsäure, Identifizierung 446.
- Sulfat, nephelometrische Bestimmung in sauren Auszügen 48.
- Sulfat-Ion, Bestimmung im Wasser des Züricher Sees 133; volumetrische Bestimmung bei Gegenwart von Phosphat in Wasser 135; titrimetrische Bestimmung im Kesselwasser 135. — Potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Sulfidelektrode zur Untersuchung der Verseifungszahl dunkelgefärbter Öle 290.
- Sulfid-Erze, Bestimmung des Schwefels 49.
- Sulfid-Ion, Nachweis 365.
- Sulfid-Schlacken, Bestimmung des Schwefels 49.
- Sulfidschwefel, Bestimmung im Abwasser 135.
- Sulfit, Nachweis mit 2-Benzylpyridin 369. — Potentiometrische Titration allein und in Gegenwart von Hyposulfit 340, 342.
- Sulfit-Ion, potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Sulfomesarca, Reaktion 78.
- Sulfonal, Unterscheidung von Trional 462.
- Sulfoxylat, potentiometrische Titration allein und in Gegenwart von Hyposulfit 340, 342.
- Superphosphate, Bestimmung, der Phosphorsäure in wäßrigen Auszügen 316; der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten aus flottierten Apatiten 317.
- Supparenin, Verhalten gegen selenige Säure, Schwefelsäure, Sulfanilsäure und weingeistige Kali- oder Natronlauge 464.
- Systeme, biologische, Gerät zur Untersuchung des Redoxpotentials 364.
- Tabletten, Bestimmung von Nitroglycerin 78.
- Tafelessig, Fluoreszenz unter der Quarzlampe 450.
- Technische Gegenstände, spektroskopische Kontrolle 313.
- Teer, Erkennung in Staubpräparaten 314.
- Teig, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Teigwaren, Bestimmung des Eigehaltes 232. — Unterscheidung von Eidotter- und Pflanzenlecithin 232. — Berechnung des Eierproteins, bezw. Eigehaltes 233.

- Tellur, Bestimmung, mit Mercurchlorid 292, 294; mit Pyridin 369; in Kupferschlamm (Anodenschlamm) 45. — Trennung, von Gold, Platin und Palladium 295; von Selen und Arsen 295.
- Temperaturmessung, elektrische 359. — Verwendung von Photozellen 359.
- Tetrachloräthan, Farbreaktion 151.
- Tetrachloräthylen, Farbreaktion 151.
- Tetrachlorkohlenstoff, Farbreaktionen 150, 151. — Toxikologische und analytische Untersuchungen 153.
- Thallium, Nachweis kleiner Mengen mit Chinalizarin 215.
- Thermoelemente, Gerät zum Konstanthalten der Temperatur 436.
- Thermometrie 359.
- Thermostate 435.
- Thiosulfat-Ion, Nachweis 365.
- Thymol, Farbreaktion 464. — Reaktion mit Antimonpentachlorid in Chloroformlösung 463.
- Thyroxin, Reaktion 78.
- Titan, colorimetrische Bestimmung in Gegenwart von Bromverbindungen 196.
- Titansäure, Reduzierbarkeit im Graphittiegel unter Vakuum 131.
- Titanschlacken, geschmolzene, Bestimmung der Viskosität 314.
- Titantrichlorid, Nachweis mit 2-Benzylpyridin 336.
- Titer von Fettgemischen 309.
- Titrationen, oxydimetrische, Meßergebnisse 199. — Fehlerquelle bei acidimetrischen Titrationen in nichtwäßriger Lösung 200. — Acidimetrische, in wäßriger oder organischer Lösung, Verwendung der Antimonelektrode zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 290. — Elektrometrische, Titrationsgefäß 280.
- Titrationsgefäß, für elektrometrische Titrationen 280; zur leichten Erkennung von Farbumschlägen 432.
- Tomatenpaste, Zusammensetzung 145.
- Tone, Bestimmung, von Aluminium 75; der Kieselsäure 351; plastischer, Bestimmung der Luft 362.
- Tonerde, Reduzierbarkeit im Graphittiegel unter Vakuum 131.
- Traganth, Reaktionen 456. — Untersuchung 455.
- Tran, Verseifungszahl 379.
- Transformatorenöle, Bestimmung der Verteerungszahl 72, 73.
- Traubenkernöl, Schwefligsäurezahl 311.
- Trichloräthylen, Farbreaktionen 150, 151.
- Trichlorbenzol, Verwendung zur Analyse von Graphit enthaltenden Schmiermitteln 74.
- Trimethylamin, Bestimmung in Nahrungsmitteln 450.
- Trinkwasser, Bestimmung, von Blei 140; von Spuren Blei 13. — Elektrischer Beleuchtungsapparat zur Bestimmung 19.
- Trional, Unterscheidung von Sulfonal 462.
- Trockenkleber, Bestimmung 225.
- Trockensubstanz von Schlamm, Bestimmung 446.
- Trübungspunkt, Bestimmung in dunklen Ölen 73.
- Turbinenöle, Bestimmung der Verteerungszahl 72.
- Umwandlungspunkte von wasserfreien Metaphosphaten, Bestimmung mittels der thermischen Analyse 360.
- Unterchlorige Säure, Nachweis 365.
- Unverseifbares, Bestimmung in Stearinpech 308.
- Uranylacetatserum, Verwendung in der Milchanalyse 69.
- Uranyl-Ionen, Beeinflussung des Fluoreszenzvermögens durch verschiedene Ionen 38.
- Urin, Bestimmung der Phosphorsäure 52, 58.
- Vakuumdestillationen, Vermeidung des Stoßens bei Vakuumdestillationen durch Anschmelzen von Glaspulver an die Innenwand des Kolbens 40. — Differential-Druckregelvorrichtung 282.
- Verbindungen, organische, Nachweis 78; der Elemente 374. — Gruppenweise Feststellung mit Magdalarot 425.
- Verbrennungswärme von Benzoesäure, Verwendung als Standard für calorimetrische Messungen 360.
- Verdaulichkeit des Proteins, Bestimmung in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen 461.
- Verdickungsmittel, Nachweis in Milchzeugnissen 68.

- Verdorbenheit von Fetten und Ölen, Bestimmung 381.
- Verdünnungsmittel, flüchtige, Bestimmung der Lösungseigenschaften für Firnisse 239.
- Verformbarkeit plastischer Massen, Apparat zur Messung 285.
- Verseifungszahl, Bestimmung in Stearinpech 308.
- Verteerungszahl, Bestimmung, in Transformatoren- und Turbinenölen 72; in Transformatoren- und Schalterölen 73.
- Verteilungsgleichgewicht zwischen Alkohol-Benzin-Wasser 152.
- Verunreinigungen, Bestimmung in Methylalkohol 62.
- Viscosimetrie 284.
- Viscosität, von geschmolzenen Schlacken und Gesteinen, Bestimmung 313; von Straßenteeren, Bestimmung im Straßenteerkonsistometer 75. — Von Schlämmen, Apparat zur Messung 285.
- Vitamin A, Bestimmung des Carotins zur Erfassung des Gehaltes in Lebensmitteln 149.
- Waagen 283.
- Wachse, Nachweis von Kolophonium 157.
- Warmeime, Prüfung und Beurteilung 454.
- Wasser, Farbreaktion auf Calcium, Strontium und Barium 133. — Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen Chlor 139. — Bestimmung, der Phosphate 134; des Sulfats bei Gegenwart von Phosphat 135; der Härte 136; der Oxydierbarkeit 138; der Chlorzahl 138; von Phenol 141; der Flüchtigkeitsszahl zur Ermittlung der wasserdampfflüchtigen Stoffe 141; des Gesamtphenolwertes zur Ermittlung des Phenolgehaltes 141; von gelöstem Sauerstoff in oxydierende und reduzierende Stoffe enthaltendem Wasser 137; stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure 1, 9; in konsistenten Fetten 74; in technischem α -Nitronaphthalin 35; geringer Mengen in Mineralöl 70; Schnellbestimmung im Korn 227. — Untersuchung 133, 446. — Chemische und bakteriologische Untersuchung 141. — Erdreich und Schwefelwasserstoff enthaltende, Untersuchung mit der Antimonelektrode 289. — Messung, kleiner Dichteänderungen 358; der geringen Dichteunterschiede 358. — Destilliertes, Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glaselektrode und anderen Elektroden 288. — Herstellung von destilliertem Wasser von hohem Reinheitsgrad 124. — Ausschaltung falscher Chlorproben 139. — Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Bestimmung im Mehl 227. — Wirkung des Eisens bei der Bestimmung des Restchlors 447. — Destillationsapparat für die Bestimmung der Phenole 447. — Gerät zur Herstellung von Wasser von kleinster spezifischer Leitfähigkeit 279. — Apparat zum Nachweis von Kampfstoffen in Wasser 431.
- Wasser-Alkohol-Benzin, Verteilungsgleichgewicht 152.
- Wasseraufnahmefähigkeit von Mehl, Bestimmung 224.
- Wasserdurchlässigkeit von Anstrichen, Nachweis 239.
- Wasserhygienische Untersuchungen des Züricher Sees 133.
- Wasserstoff, elektrischer Ofen mit automatischer Temperaturregelung für die Halbmikrobestimmung 275.
- Wasserstoffelektrode 180. — Zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von biologischen Flüssigkeiten 288. — Eignung der verschiedenen Katalysatoren 290. — Palladium und Rhenium als Elektrodenbaustoffe für die Wasserstoffelektrode 291.
- Wasserstoffexponent, Bestimmung mit dem Pulfrich-Photometer 287.
- Wasserstoff-Ionen-Konzentration, colorimetrische und elektrometrische Bestimmung in Serum und Plasma 287; von Hypochloritlösungen, Bestimmung mit der Glaselektrode 287. — Messung, mit der Antimonelektrode 289, 290; mit der Wasserstoff- und der Glaselektrode in biologischen Flüssigkeiten 288; im strömenden Blut 291. — Colorimetrische, elektrometrische und katalytische Messungen für die Bestimmung von Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen 287. — Von verdünnten Pufferlösungen und destilliertem Wasser, Messungen mit der Glaselektrode 288. — Zeigergerät

- für die Messung 285. — Meßtechnik 286. — Komparator für colorimetrische Bestimmungen 286. — Berechnungsgrundlagen 292. — Abhängigkeit der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der wäßrigen Lösungen einiger Alkaloidsalze von der Salzkonzentration 292. — Der Reinigungsmasse, Bedeutung bei der trocknen Gasreinigung 456. — Von gefrorenen Süßspeisen, Einfluß der Citronensäure 448.
- Wasserstoffisotope, Laboratoriums-apparatur zur elektrolytischen Trennung 435.
- Wasserstrahlftpumpen, Sicherheits-ventile 432.
- Wasserstrahlpumpen, Anforderungen 276.
- Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke 159.
- Weichweizen, Bestimmung der löslichen Stoffe 228.
- Wein, Bestimmung der Phosphorsäure 58.
- Weinessig, Fluoreszenz unter der Quarzlampe 450.
- Weingeist, Ermittlung in Raumbunderteilen bei extrakthaltigen Spirituosen 303.
- Weinsäure, Nachweis 365.
- Weizen, Bestimmung, der löslichen Stoffe 228; der Auswuchsschädigungen 228; in finnischen Mischmehlen 227. — Göttinger Qualitätsprüfmethode 222, 223.
- Weizenmehl, Nachweis in Roggenmehl 226. — Bestimmung der Backfähigkeit 223. — Beziehungen zwischen Feinheitsgrad und Backfähigkeit, insbesondere der Gärkraft der Weizenmehle 223.
- Weizenqualitätsprüfmethode und Bedeutung für die Müllerei- und Bäckereipraxis 222. — Vergleich der Prüfmethode mit dem Backversuch 223.
- Widerstandsfähigkeit von Chromnickelthermoelementen, Bestimmung beim Eintauchen in Bronze und Messing 359.
- Wismut, Nachweis 367; spektroskopischer Nachweis in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Bestimmung, als wismutjodwasserstoffsäures 8-Oxychinolin 261; als Oxychinolat 263; als basisches Carbonat 186; mit Naphthochinolin 88; Mikrobestimmung 97, 189, 267.
- Wolframat-Ion, potentiometrische Titration mit Bleinitrat 202.
- Wurst, Bestimmung von Fett 231.
- Yperit, Gerät zum Nachweis 431.
- Zeigergerät für die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 285.
- Zellpech, Schwelapparat zur Zersetzung 458.
- Zentrifugen-Schnellfilter 279.
- Zink, Nachweis im Ammonsulfidniederschlag 365. — Volumetrische Bestimmung 217; nach der Ferrocyankalium-Methode 218; indirekte Bestimmung nach der Pyridin-Methode 218; in Zinkaschen, Zinkrückständen und Zinkoxyd 218. — Unterscheidung von Cadmium 368. — Elektrolytische Fällung 436, 439, 443. — Trennung von Blei 117; elektrolytische von Eisen 436.
- Zinkasche, Bestimmung von Zink 218.
- Zinklegierungen, spektroskopische Kontrolle 313.
- Zinkoxyd, Bestimmung von Zink 218.
- Zinkrückstände, Bestimmung von Zink 218.
- Zinksulfat, potentiometrische Bestimmung mit Kaliumferrocyanid 201.
- Zinn, Nachweis mit 2-Benzylpyridin 336, spektroskopischer Nachweis in Kupfer- und Zinklegierungen 313. — Bestimmung in Lagermetallen 217.
- Zinnhaltige Erze, Bestimmung von Blei 217.
- Zucker, polarimetrische Bestimmung in Kakao und Schokolade 141, 142; reduzierende, Bestimmung in Stärkesirup 448.
- Zuckersirupe, polarimetrische Bestimmung von Saccharose, Invertzucker und Stärkesirup 451.
- Züricher See, wasserhygienische Untersuchungen 133.
- Zulaufbüretten, Verwendung von Rekordspritzen 277.

